ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 12
ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская. 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 21/XII 1956 г. Т-12124 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. 3,5
Печ. л. 9,59 Уч.-изд. л. 11,3 Тираж 3825 экз. Зак. 986

2-я типография Издательства Академии наук СССР.
Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

Э. М. ИОФФЕ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМАХ С АНОМАЛЬНЫМИ СМЕШАННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

СООБЩЕНИЕ 5. СИСТЕМЫ $NH_4Cl — CdCl_2 — H_2O$ и $NH_4Cl — NiCl_2 — H_2O$

Изучение распределения микрокомпонента между жидкой и твердой фазами в системах, состоящих из хлористого аммония и хлоридов тяжелых металлов, показало резкое различие в поведении хлоридов трехвалентных и двухвалентных металлов [1]. В то время как в случае систем $NH_4Cl — FeCl_3 — H_2O$ и $NH_4Cl — CrCl_3 — H_2O$ существует нижняя граница образования, на что указывает падение коэффициента распределения с уменьшением концентрации микрокомпонента в растворе, в системах $NH_4Cl — MnCl_2 — H_2O$ и $NH_4Cl — CuCl_2 — H_2O$ коэффициент распределения остается постоянным во всем исследованном нами интервале концентраций. В предыдущих работах [1, 2] было показано, что различное поведение при распределении в этих двух группах аномальных смешанных кристаллов с большой степенью вероятности может быть объяснено схемой Гринберга и Вальдена [3], предложенной ими для системы $NH_4Cl — MnCl_2 — H_2O$.

Ввиду того что радиус иона кадмия сильно отличается от радиусов ионов марганца и меди, Никитин предположил, что это обстоятельство может существенно отразиться на характере распределения в системе $NH_4Cl — CdCl_2 — H_2O$. Кроме того, как нам известно из работ Курнакова и Егорова [4], в системе $NH_4Cl — NiCl_2 — H_2O$ компонентом-«гостем» является двойная соль $NH_4Cl — NiCl_2 \cdot 2H_2O$, отличная по своему составу от двойных солей в системах с марганцем и медью $(2NH_4Cl \cdot MeCl_2 \cdot 2H_2O)$. Никитин [1] высказал предположение, что в случае системы с никелем распределение его между жидкой и твердой фазами может пойти по типу распределения в системе с железом, т. е. что смешанные кристаллы, состоящие из хлористого аммония и хлорида никеля, могут иметь нижнюю границу образования. Все это послужило поводом для изучения распределения в системах $NH_4Cl — CdCl_2 — H_2O$ и $NH_4Cl — NiCl_2 — H_2O$.

В работе применялась методика, разработанная Хлопиным и его школой для изучения распределения малых количеств вещества между твердой и жидкой фазами. Кристаллизация велась из пересыщенных растворов при быстром перемешивании. Система изучалась при 0°. Для определения содержания микрокомпонента в твердой фазе кристаллы после опыта отсасывались и отмывались от маточного раствора насыщенными при 0° раствором хлористого аммония, охлажденным до той же температуры. Спектральный анализ не обнаружил примеси кадмия и никеля в употребляемых реактивах.

Система $NH_4Cl — CdCl_2 — H_2O$. О существовании твердых растворов, состоящих из хлористого аммония и хлорида кадмия, мы знаем из работ Лемана [5], Кройтца [6], Гобера [7] и др. Розебум [8] также указывал, что из растворов хлористого аммония, содержащего $CdCl_2$, выделяются кубические смешанные кристаллы с небольшим количеством соли кадмия. Распределение в этой системе мы изучали при различных концентрациях

кадмия в исходных растворах и при осаждении различных относительных количеств выпадающей твердой фазы. При исследовании мы пользовались двумя методами: химическим и радиохимическим. При химическом методе мы определяли кадмий в кристаллах и исходном растворе в виде окиси кадмия, при радиометрическом мы воспользовались радиоактивным изотопом кадмия Cd^{115} с периодом полураспада в 43 дня. Измерения производились при помощи установки типа Б, на трубке $Б_1$, по β-лучам. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Молярная концентрация Cd в растворе	Содержание			D по кристал.	Метод
	Cd в 1 *мл* исх. раствора в *г*	NH_4Cl в кристаллах в %	Cd в кристаллах в %		
$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,0140	30	45,3	1,9	Радиометрический
$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,0170	30	35,5	1,3	»
$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,0170	30	47,7	1,9	»
			Среднее	1,7	
$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,0069	30	40,9	1,6	Весовой
$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,0069	30	35,3	1,3	»
$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,0069	30	45,6	1,9	»
$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,0069	30	35,5	1,3	»
$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,0069	30	36,6	1,4	»
$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,0069	30	41,3	1,7	»
$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,0069	30	41,5	1,7	Радиометрический
			Среднее	1,7	
$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,0021	30	66,3	4,6	Весовой
$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,0021	30	65,0	4,3	»
			Среднее	4,5	
$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,0016	30	75,0	7,0	»
$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,0014	30	74,3	6,8	Радиометрический
$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,0016	30	74,0	6,6	Весовой
			Среднее	6,8	
$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,00063	30	79,6	9,1	Весовой
$6,1 \cdot 10^{-3}$	0,00069	30	80,0	9,3	Радиометрический
$6,1 \cdot 10^{-3}$	0,00069	30	80,0	9,3	»
			Среднее	9,3	
$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,00042	30	83,2	11,5	Весовой
$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,00042	30	83,0	11,2	»
$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,00042	30	83,8	11,3	»
			Среднее	11,3	
$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,00033	30	94,6	78,8	»
$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,00022	30	100		»
$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,00022	30	100		»
$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,00012	30	100		Радиометрический

Как видно из табл. 1, в первой и второй серии опытов, при концентрациях кадмия в растворе от $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ до $6{,}1 \cdot 10^{-2}$ *М*, в кристаллах после опыта содержится ~43% кадмия и коэффициент распределения равен 1,7. При уменьшении содержания кадмия в исходном растворе в 3 раза по сравнению с предыдущей серией количество его в кристаллах заметно возрастает и мы находим в них 65% кадмия. Соответственно этому коэффициент распределения увеличивается до 4,5. Последующее уменьшение концентрации кадмия в растворе ведет к дальнейшему увеличению коэффициента распределения до 6,8 в четвертой серии опытов, 9,3 — в пятой серии, 11,3 — в шестой и до 78,8 — в седьмой серии опытов. Дальнейшее уменьшение содержания кадмия до $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *М* приводит к тому, что практически весь имеющийся в растворе кадмий переходит в кристаллы. Таким образом, при изменении концентрации кадмия в растворе от $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ до $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *М* коэффициент распределения от 1,7 закономерно растет, стремясь к бесконечности. Весь кадмий, который мы находим в кристаллах после опыта, нужно отнести за счет процесса сокристаллизации, так как специальные опыты показали, что за счет адсорбции на поверхности кристаллов после опыта, отмытых насыщенным раствором хлористого аммония, охлажденным до 0°, задерживается не более 0,2% от всего взятого на опыт кадмия. Как показывают опыты, поставленные нами на растворе, содержащем кадмия $5{,}2 \cdot 10^{-2}$*М*, к системе с кадмием для данной концентрации приложим закон Хлопина, так как при изменении количества осажденной твердой фазы от 25 до 40% коэффициент распределения остается постоянным (табл. 2).

Таблица 2

Молярная концентрация Cd в растворе	Содержание			*D*	Метод
	Cd на 1 *мл* исх. раствора в *г*	осажденного NH_4Cl в %	Кадмия в кристаллах в %		
$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,0059	25	52,9	3,4	Весовой
$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,0059	40	69,7	3,3	»

Система NH_4Cl — $NiCl_2$ — H_2O. Эта система известна еще со времен Лемана, который нашел, что она принадлежит к железо-нашатырному типу аномальных твердых растворов. Выделившиеся из раствора окрашенные кубы показывали сильное двупреломление и заметный плеохроизм. Позднее факт образования хлористым аммонием и хлоридом никеля смешанных кристаллов подтверждался рядом авторов, из которых упомянем Фута и Сэкстона [9, 10], Клендиннена [11] и др. Наиболее подробно эта система была исследована Курнаковым и Егоровым [4], которые, изучив изотермы растворимости этой системы при 0,25 и 50°, сделали вывод, что окрашивание в желтый цвет кристаллов хлористого аммония зависит от присутствия в них микродисперсных включений двуводного никелевого карналлита состава $NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 2H_2O$. Как мы уже говорили выше, это обстоятельство и послужило для нас поводом к изучению распределения хлорида никеля между кристаллами и насыщенным раствором хлористого аммония. Содержание никеля в исходном растворе и кристаллах определялось по методу Чугаева — Брунка осаждением никеля спиртовым раствором диметилглиоксима. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, в первой серии опытов, где концентрация никеля в исходном растворе равна $6{,}5 \cdot 10^{-1}$ *М*, при осаждении 30% хлористого аммония, в кристаллах содержится в среднем 6,5% никеля и коэффициент распределения равен 0,15.

Во второй серии опытов, при уменьшении концентрации никеля

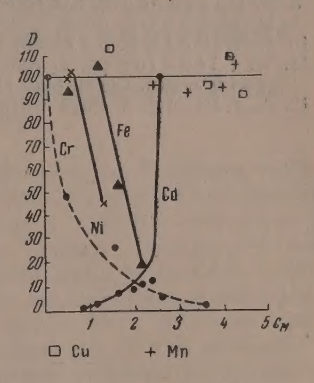
Таблица 3

Молярная концентрация Ni в исходн. растворе	Содержание			D
	Ni на 1 *мл* исходн. раствора в *г*	NH_4Cl в кристаллах в %	Ni в кристаллах в %	
$6{,}5 \cdot 10^{-1}$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	30	6,0	0,14
$6{,}5 \cdot 10^{-1}$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	30	7,1	0,17
			Среднее	0,15
$2{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	30	3,2	0,08
$2{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	30	3,0	0,08
$2{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	30	2,7	0,07
			Среднее	0,08
$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	30	1,8	0,042
$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	30	2,2	0,050
$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	30	1,7	0,040
			Среднее	0,044
$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	30	1,1	0,026
$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	30	0,37	0,0086
$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	30	0,42	0,0098
$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	30	0,50	0,011
			Среднее	0,0098
$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	30	0,17	0,0040
$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	30	0,19	0,0044
			Среднее	0,0042

в исходном растворе в 2,5 раза по сравнению с предыдущей серией, содержание никеля в кристаллах оказалось меньше, приблизительно в два раза, и коэффициент распределения соответственно уменьшился до 0,08. При концентрации никеля в растворе в третьей серии опытов, в десять раз меньшей, чем в предыдущей серии, коэффициент распределения упал до 0,044, при концентрации $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ *M* он уже равен 0,026. В пятой серии коэффициент распределения в среднем равен 0,0098 и в шестой серии при концентрации никеля в растворе $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ *M* он уменьшился до 0,0042. Таким образом, при изменении концентрации никеля в исходном растворе от $6{,}5 \cdot 10^{-1}$ до $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ *M* коэффициент распределения уменьшился от 0,15 до 0,0042, т. е. приблизительно в 36 раз. Падение коэффициента распределения с уменьшением концентрации никеля в растворе указывает на существование нижней границы образования в этой системе, и таким образом предположение [1] Никитина полностью оправдалось. Действительно, мы видим, что в системе с никелем характер распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами аналогичен распределению в системе с железом и что схема Гринберга и Вальдена, хорошо объясняющая поведение при распределении марганца и меди, совершенно не приложима к системе $NH_4Cl - NiCl_2 - H_2O$. На этом примере мы лишний раз убеждаемся в том, какую большую роль играет

комплексообразование в системах с аномальными смешанными кристаллами. Для того чтобы сравнить поведение системы $NH_4Cl — CdCl_2 — H_2O$ и $NH_4Cl — NiCl_2 — H_2O$ между собой, а также с ранее изученными нами системами с марганцем, медью, железом и хромом, отложим на оси абсцисс отрицательные логарифмы молярных концентраций микрокомпонента в растворе $C_м$, а на оси ординат — коэффициенты распределения, выраженные в процентах от его максимального значения в данной системе (см. фигуру).

Из фигуры видно, что смешанные кристаллы, образованные хлористым аммонием и хлоридами марганца и меди, ведут себя наподобие истинных смешанных кристаллов, так как величина коэффициента распределения здесь не зависит от концентрации микрокомпонента в растворе. Система с никелем ведет себя подобно системам с трехвалентными железом и хромом, так как с уменьшением концентрации никеля в исходном растворе коэффициент распределения падает, стремясь к нулю, так же как в системах с железом и хромом, и, следовательно, здесь также имеется нижняя граница образования. Система с кадмием коренным образом отличается от всех изученных нами систем, состоящих из хлористого аммония и хлоридов тяжелых металлов, так как в этом случае коэффициент распределения растет с уменьшением концентрации кадмия в растворе. В то время как кривые зависимости коэффициента распределения от концентрации микрокомпонента в растворе в случае марганца и меди идут параллельно оси абсцисс, а для систем с железом, хромом и никелем они под углом идут вниз, в случае с кадмием кривая идет снизу вверх. Из литературы известны другие системы, в которых распределение микрокомпонента между жидкой и твердой фазами происходит по тому же типу, как в системе с кадмием.



Так, например, еще в 1932 г. Кэдинг [12] нашел, что свинец (ThB) образует аномальные смешанные кристаллы с галогенидами щелочных металлов, причем для них является характерным, что с уменьшением концентрации свинца в растворе коэффициент распределения растет. Вопрос о механизме образования смешанных кристаллов подобного рода в настоящее время не является решенным.

ВЫВОДЫ

1. Система $NH_4Cl — CdCl_2 — H_2O$ резко отличается от всех изученных нами ранее систем, образованных хлористым аммонием и хлоридами тяжелых металлов, так как в этом случае с уменьшением концентрации кадмия в растворе коэффициент распределения растет, стремясь к бесконечности.

2. Система $NH_4Cl — NiCl_2 — H_2O$ подобна аналогичной системе с железом, так как с уменьшением концентрации никеля в исходном растворе коэффициент распределения падает, стремясь к нулю. Это означает, что в системе с никелем имеется нижняя граница образования.

3. Схема Гринберга и Вальдена, хорошо объясняющая поведение двухвалентных марганца и меди при их распределении между кристаллами и насыщенным раствором хлористого аммония, не приложима к системам с кадмием и никелем.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
13.II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. М. Иоффе и Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 383.
2. Э. М. Иоффе, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 586.
3. A. L. Greenberg, G. H. Walden, J. Chem. Phys. **8**, 645 (1940).
4. Н. С. Курнаков и В. С. Егоров. Изв. сект. физ.-хим. анализа **11**, 101 (1938).
5. O. Lehman, Molekularphysik **1**, 455 (1888).
6. St. Kreutz, An. z. d. Ak. d. Wiss in Krakau **1**, 564 (1909).
7. P. Gaubert, Bull. Soc. Min. **38**, 164 (1915).
8. B. Rooseboom, Die heterogen gleichgewichte **3**, 1, 184.
9. H. W. Foot, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 880 (1912).
10. H. W. Foot, S. Saxton, J. Am. Chem. Soc., **36**, 1695 (1914).
11. W. Clendinnen, J. Am. Chem. Soc. **121**, 801 (1922); W. Clendinnen, Rivett, J. Am. Chem. Soc. **119**, 1329 (1921); **123**, 1344 (1923).
12. H. Käding, Z. Phys. Chem. A. **162**, 174 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

Г. В. БЫКОВ

ОПЫТ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

СООБЩЕНИЕ 2. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ СВЯЗЕЙ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Силовые постоянные и характеристические частоты. В первом сообщении [1] речь шла о расчетах σ-электронных зарядов связей в соединениях, не содержащих π-связей. Силовые постоянные и характеристические частоты позволяют иногда делать расчеты полных (σ-плюс π-) электронных зарядов связей. Широкое применение методов расчета, о которых мы будем говорить дальше, невозможно, но полученные результаты имеют важное принципиальное значение и могут быть использованы в качестве исходных данных для расчета при помощи других методов.

Расчеты силовых постоянных f, выполненные разными авторами, как правило, не совпадают друг с другом. Это объясняется различием принятых при расчетах упрощающих допущений. Наиболее надежными являются силовые постоянные, рассчитанные для простейших молекул Степановым (табл. 1).

Таблица 1

Силовые постоянные, характеристические частоты и электронные заряды связей в углеводородах

Углеводород	Связь	$f^*/10^6$ $см^{-2}$	$f^{**}/10^5$ $дин/см$	$A(f)$ в электронах	ν^{***} в $см^{-1}$	$A(\nu)$ в электронах
Метан	C—H	8,34	5,31	2,000	2914	2,000
Этан	C—C	7,02	4,47	(2,272)****	993	(2,272)****
	C—H	8,08	5,14	(1,955)	2880	(1,955)
Этилен	C—C	14,2	9,04	3,72	1623	4,10
	C—H	8,60	5,47	2,042	3019	2,095
Ацетилен	C—C	~27	~17	~5,4	1974	5,18
	C—H	—	—	—	3371	2,445

* По данным Степанова и Волькенштейна [2].

** Значения f в этом столбце получены из данных предыдущего столбца умножением на переводной множитель $6{,}365 \cdot 10^{-2}$ $г \cdot см^2 \cdot сек^{-2}$ [3].

*** По последнему изданию справочника Ландольта—Бернштейна [4].

**** В скобки заключены значения, рассчитанные из электроотрицательностей см. [1]).

Фокс и Мартин [5] нашли, что энергия связи С — С в предельных и непредельных углеводородах изменяется, как $f^{0,6}$. В сообщении 1 было показано, что между энергиями и σ-электронными зарядами связей существует прямая пропорциональность. Поэтому в первую очередь имеет смысл испробовать следующее выражение зависимости между силовыми постоянными связей и электронными зарядами их:

$$f^m = \Delta^f \cdot A. \quad (1)$$

Подставляя в эту формулу f_{CC} (в *дин/см*) и A_{CC} для этана и принимая, согласно Фоксу и Мартину, $m_{CC}=0{,}6$, определяем коэффициент пропорциональности Δ^f_{CC}. Подставляя в формулу (1) f_{CH} (в *дин/см*) и A_{CH} для метана и этана, получаем два уравнения, которые позволяют определить m_{CH} и Δ^f_{CH}. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Постоянные в формулах (1) и (2)

Связь	m	Δ^f	Δ^ν
С—С	(0,60)	$1{,}008\cdot10^3$	$1{,}737\cdot10^3$
С—Н	0,70	$5{,}088\cdot10^3$	$3{,}553\cdot10^4$

По уравнению (1), пользуясь этими постоянными, рассчитаны полные электронные заряды A (f) связей С—С в этилене и ацетилене и С—Н в этилене (табл. 1, графа 5). Для проверки расчетной схемы вычислим полный электронный заряд всей молекулы этилена:

$$\Sigma A\,(f)=3{,}72+4\cdot2{,}042=11{,}89\ \textit{эл}.$$

Связи в этилене осуществляют 12 валентных электронов, следовательно, абсолютная ошибка расчета равна 0,11 *эл*, а относительная составляет менее 1%. Это указывает на возможность применения формулы (1) и к непредельным соединениям.

Характеристическими частотами ν обладают в органических соединениях те связи, которые лежат вне интервала частот связей С—С и, следовательно, соответствуют колебаниям связей или валентных углов, относительно независимым от колебаний других связей и углов. Механическое взаимодействие между колебаниями тем слабее, чем больше отличаются между собой их частоты. Поэтому, например, в простейших углеводородах (этане, этилене и ацетилене) колебания связей С—С и С—Н являются характеристическими; их можно в грубом приближении рассматривать подобно колебаниям двухатомных молекул и полагать, что ν^2 пропорционально f; тогда, имея в виду соотношение (1), получим

$$\nu^{2m}=\Delta^\nu A, \tag{2}$$

где Δ^ν — некоторая постоянная.

Для определения Δ^ν_{CC} воспользуемся частотой и зарядом связи С—С в этане, а для вычисления Δ^ν_{CH} — частотами и зарядами связей С—Н в метане и этане. Полученные значения коэффициентов приведены в последней графе табл. 2. $\Delta^\nu_{CH}=3{,}553\cdot10^4$ является средним из двух значений, $3{,}542\cdot10^4$ и $3{,}564\cdot10^4$, полученных соответственно из данных для метана и этана.

Частоты, которыми мы воспользовались для расчета Δ^ν, соответствуют симметричным колебаниям связей. Поэтому и при других расчетах с полученным значением Δ^ν можно пользоваться лишь частотами наиболее сходных по форме, т. е. симметричных, колебаний. В табл. 1 приведены частоты ν симметричных колебаний и рассчитанные из них по формуле (2) полные электронные заряды A (ν) связей в этилене и ацетилене. Что полученные результаты можно считать вполне удовлетворительными, видно из вычисления полных электронных зарядов молекул этилена и ацетилена. Для этилена

$$\Sigma A\,(\nu)=4{,}10+4\cdot2{,}095=12{,}48\ \textit{эл}.$$

вместо 12 *эл*. Относительная ошибка составляет 4% *. Для ацетилена

* Возможно, что выбор частоты симметричного колебания связи С—С в этилене $\nu_{CC}=1623$ ошибочен потому, что если воспользоваться для расчета по уравнению (2) частотой $\nu_{CC}=1444$, мы получим $A_{CC}(\nu)=3{,}56$, $\Sigma A\,(\nu)=11{,}94$ *эл* и относительную ошибку 0,5%.

$$\Sigma A(\nu) = 5{,}18 + 2 \cdot 2{,}445 = 10{,}07 \ \textit{эл.}$$

вместо 10 *эл*. Относительная ошибка менее 1%.

Убедительность расчета m_{CH} и Δ^{ν}_{CH}, а также близость полученных двумя разными путями значений A_{CH} в этилене говорят о том, что наиболее надежными являются расчеты по формулам (1) и (2) электронных зарядов связей С — Н. Поэтому целесообразно вычислять полные электронные заряды связей С — С в этих соединениях не прямо из их силовых постоянных или колебательных частот, а по разности между числом валентных электронов и ΣA_{CH}. При таком методе расчета полный электронный заряд связи С — С в ацетилене $A_{CC} = 5{,}11$ *эл.*

Зная полные электронные заряды связей, можно вычислить электроотрицательности атомов углерода. В самом деле, согласно уравнению (1) первого сообщения, полный электронный заряд связи С — Н в ацетилене

$$A_{CH} = 1 + \frac{4 \cdot E_H}{E_H + E_C}.$$

Тогда $2{,}445 = 1 + \frac{4}{1 + E_C}$ и $E_C = 1{,}768$. Используя это значение электроотрицательности углерода, можно раздельно рассчитать по той же формуле (1) первого сообщения σ- и π-электронные заряды связей С — С и С — Н в ацетилене: $A^{\sigma}_{CC} = A^{\pi}_{CC} = 2{,}554$ *эл*, $A^{\sigma}_{CH} = 1{,}723$ и $A^{\pi}_{CH} = 0{,}723$.

Межатомные расстояния. Как известно, межатомные расстояния связей, обладающих π-электронными зарядами, укорочены по сравнению с межатомными расстояниями соответствующих «чистых» σ-связей. Автор, исходя из предположения, что укорочение связей пропорционально их π-электронному заряду

$$L_{XY} - l_{XY} = \Delta^{l}_{XY} \cdot A^{\pi}_{XY}, \tag{3}$$

произвел многочисленные расчеты π-электронных зарядов в углеводородах, их галоидопроизводных, кислород- и азотсодержащих органических соединениях [6,7]. В уравнении (3) L_{XY} — длина стандартной σ-связи; l_{XY} — длина данной связи X — Y, обладающей π-электронным зарядом A^{π}_{XY}, а Δ^{l}_{XY} — коэффициент пропорциональности. В табл. 3 сопоставлены результаты расчета π-электронных зарядов связей по уравнению (3) и по уравнению (1) первого сообщения [1] и приведенной там же шкале Некрасова относительных электроотрицательностей.

В табл. 3 представлены наиболее типичные органические соединения и связи. Между результатами расчета π-электронных зарядов двумя принципиально различными методами имеется в целом хорошее соответствие.

Со времени моих первых расчетов π-электронных зарядов и межатомных расстояний, т. е. с 1951 г., накопился значительный экспериментальный материал, который позволяет ныне уточнить константы L и Δ^{l} в уравнении (3) и пересчитать или рассчитать вновь π-электронные заряды в большом числе органических соединений. Только после завершения этой работы будут основания для широкого сопоставления результатов этих двух различных методов расчета π-электронных зарядов и будет целесообразным сделать вывод о π-электронном строении этиленовых и ароматических соединений.

Аддитивная схема для расчета теплот образования непредельных углеводородов. Подобно той аддитивной схеме, которая была предложена в первом сообщении для расчета теплот образования предельных углеводородов, можно написать:

$$\Delta^{h\sigma}_{CC} \cdot \Sigma A^{\sigma}_{CC} + \Delta^{h\sigma}_{CH} \Sigma A^{\sigma}_{CH} + \Delta^{h\pi}_{CC} \Sigma A^{\pi}_{CC} + \Delta^{h\pi}_{CH} \cdot \Sigma A^{\pi}_{CH} =$$
$$= H^{\text{эл}}_{C_nH_m} + mL_H + 4n\Delta^{h\sigma}_{CC}, \tag{4}$$

где $\Delta^{h\sigma}_{CC}$ и $\Delta^{h\sigma}_{CH}$ — удельная σ-электронная энергия связей C — C и C — H соответственно, $\Delta^{h\pi}_{CC}$ и $\Delta^{h\pi}_{CH}$ — удельная π-электронная энергия связей C — C и C — H; ΣA^{σ}_{CC} и ΣA^{π}_{CC} — суммарные σ- и π-электронные заряды связей C — C, а ΣA^{σ}_{CH} и ΣA^{π}_{CH} — связей C — H; $H^{эл}_{C_nH_m}$ — теплота образования углеводорода C_nH_m из элементов, взятая с обратным знаком; L_H — теплота атомизации водорода.

Таблица 3

Межатомные расстояния и π-электронные заряды связей в органических соединениях

Формула*	Связь	l	$A^{\pi}(l)$	$A^{\pi}(E)$	Δ_A
$H—C^{2\pi}—C^{2\pi}—H$	$C^{2\pi}—C^{2\pi}$	1,204	2,27	2,17 (2,55)**	—0,10 (+0,28)
	$C^{2\pi}—H$	1,057	0,86	0,91 (0,72)	+0,05 (—0,14)
$Cl—C^{2\pi}—C^{2\pi}—Cl$	$C^{2\pi}—C^{2\pi}$	1,195	2,32	1,82 (2,21)**	—0,50 (—0,11)
	$C^{2\pi}—Cl$	1,640	0,84	1,09 (0,89)	+0,25 (+0,05)
$H_2C^{\pi}—C^{\pi}H_2$	$C^{\pi}—C^{\pi}$	1,330	1,42	0,75	—0,67
	$C^{\pi}—H$	1,087	0,14	0,31	+0,17
$C^{\pi}_6H_6$	$C^{\pi}—C^{\pi}$	1,40	0,95	0,70	—0,15
	$C^{\pi}—H$	—	0,05	0,30	+0,15
$C^{\pi}H_2—C^{\pi}HCl$	$C^{\pi}—Cl$	1,69	0,54	0,40	—0,14
$C^{\pi}_6H_5Cl$	$C^{\pi}—Cl$	1,69		0,38	—0,16
$>C^{\pi}—O^{\pi}$	$C^{\pi}—O^{\pi}$	1,22 среднее	1,40 среднее	1,44	+0,04
$C^{\pi}_6H_4(OH)_2$	$C^{\pi}—O$	1,36 среднее	0,47 среднее	0,46	—0,01
$X—C^{2\pi}—N^{2\pi}$	$C^{2\pi}—N^{2\pi}$	1,16 среднее	3,10 среднее	3,15	+0,05
	$C^{2\pi}—H$	1,057	0,86	0,74	—0,08
	$C^{2\pi}—Cl$	1,629	0,90	0,91	+0,01
	$C^{2\pi}—Br$	1,790	0,91	0,89	—0,02

* Индекс π у знака элемента означает, что данный атом является донором одного π-электрона; индексом 2π отмечены атомы-доноры двух π-электронов.

** В скобках приведены значения $A^{\pi}(E)$, рассчитанные исходя из электроотрицательности ацетиленового углерода $E_{C^{2\pi}} = 1{,}768$.

Применение этой схемы для расчета теплот образования и электроотрицательностей мы покажем на примере алкинов. Полученные цифры отнюдь не будут иметь окончательного значения, так как экспериментальные ошибки в определении теплот образования алкинов достигают ±0,5 *ккал/мол*. Тем не менее и из этих цифр можно будет сделать несколько интересных выводов.

Для расчета удельных π-электронных энергий $\Delta^{h\pi}_{CC}$ и $\Delta^{h\pi}_{CH}$ воспользуемся значениями теплот образования диметилацетилена и ацетилена (табл. 4). В диметилацетилене $\Sigma A^{\pi}_{CH} = 0$ и $\Sigma A^{\pi}_{CC} = 4$.

Суммарные σ-электронные заряды связей C — C и C — H рассчитаем, как это было показано в первом сообщении, но имея в виду, что $E_{C^{2\pi}} = 1{,}768$.

Таблица 4

Теплоты образования алкинов (с обратным знаком)

Соединение	Формула	$H^{эл}_{C_nH_{2n-2}}$ *	Δ_H **
Диметилацетилен	$CH_3—C^{2\pi}—C^{2\pi}—CH_3$	—34,97	—
Ацетилен	$H—C^{2\pi}—C^{2\pi}—H$	—54,194	—
Метилацетилен	$H—C^{2\pi}—C^{2\pi}—CH_3$	—44,319	+0,54
Этилацетилен	$H—C^{2\pi}—C^{2\pi}—CH_2—CH_3$	—39,48	+2,08
Пропилацетилен	$H—C^{2\pi}—C^{2\pi}—CH_2—CH_2—CH_3$	—34,50	+2,66

* Значения теплот образования взяты из упомянутой в первом сообщении сводки Россини и соавторов.

** $\Delta_H = H^{эл}_{рассч} - H^{эл}_{эксп}$.

Подставив все численные значения в уравнение (4), получим уравнение с одним неизвестным $\Delta^{h\pi}_{CC}$:

$$8{,}054\cdot 6{,}966 + 32{,}308\cdot 11{,}034 + \Delta^{h\pi}_{CC}\cdot 4 + \Delta^{h\pi}_{CH}\cdot 0 =$$
$$= -34{,}97 + 6\cdot 52{,}089 + 4\cdot 4\cdot 8{,}054.$$

Подставив в уравнение (4) соответствующие значения для ацетилена, в том числе и только что рассчитанное $\Delta^{h\pi}_{CC}$, определим $\Delta^{h\pi}_{CH}$ (табл. 5).

Таблица 5

Удельные электронные энергии связей С—С и С—Н

Связь	$\Delta^{h\sigma}$	$\Delta^{h\pi}$
С—С	8,054	—1,54
С—Н	32,308	—9,38

Обращает на себя внимание отрицательное значение удельной π-электронной энергии, причем возможные поправки, которые могут быть внесены в будущем в экспериментальные данные, очевидно, не смогут изменить отрицательного значения $\Delta^{h\pi}_{CH}$. Таким образом, несмотря на то, что полный электронный заряд связи С — Н в ацетилене 2,445 *эл* больше, чем в этане 1,955 *эл* энергия связи $C^{2\pi}$ — Н в ацетилене, $D_{C^{2\pi}H} = 32{,}308\cdot 1{,}723 - 9{,}38\cdot 0{,}723 = 48{,}88$ *ккал/мол*, меньше энергии связи в этане $D_{CH} = 32{,}308\cdot 1{,}955 = 63{,}16$ *ккал/мол*. Вывод этот не будет, однако, казаться парадоксальным, если мы сопоставим его с тем хорошо известным экспериментальным фактом, что протонизация водорода в ацетилене происходит гораздо легче, чем в этане.

Подставим в уравнение (4) соответствующие численные значения для метил-, этил- и пропилацетилена, рассчитанные в предположении, что электроотрицательность метильных и метиленовых атомов углерода $E_C = 1{,}19$. Для метилацетилена (табл. 4) получим отклонение Δ_H рассчитанного значения от опытной теплоты образования, вполне соизмеримое с величинами экспериментальных ошибок. Для двух следующих углеводородов отклонение значительно больше. Это и нетрудно предвидеть. В самом деле, для расчета теплот образования метилацетилена не имеет значения, какую электроотрицательность мы приняли для углерода метильной группы, хотя, вообще говоря, углерод, непосредственнно соединенный с высокоотрицательным ацетиленовым углеродом, должен сам обладать повышенной электроотрицательностью. Для расчета теплоты образования этилацетилена уже не безразлично, какую мы примем электроотрицательность для углерода, находящегося в α-положении к ацетиленовому углероду, и это позволяет оценить значение электроотрицательности метиленового углерода в этом соединении. При расчете теплоты образования этилацетилена мы получили ошибку $\Delta_H = +2{,}08$ *ккал/мол*. Ошиб-

ка вызвана тем, что мы приписали неправильную, слишком малую, электроотрицательность α-атому углерода, что привело к ошибке в расчете σ-электронного заряда связи $C_\alpha - C_\beta$ и трех связей $C_\beta - H$ в метильной группе. Эта ошибка состоит в том, что, поскольку мы взяли меньшее значение электроотрицательности α-углерода, рассчитанный суммарный σ-электронный заряд связей C — H оказался больше действительного на x электрона, а связей C — C меньше на ту же величину; следовательно,

$$8{,}054\,(\Sigma A^{\sigma}_{CC} - x) + 32{,}308\,(\Sigma A^{\sigma}_{CH} + x) =$$
$$= 8{,}054 \cdot \Sigma A^{\sigma}_{CC} + 32{,}308 \cdot \Sigma A^{\sigma}_{CH} + 2{,}08$$

или $-8{,}054x + 32{,}308x = 2{,}08$. Отсюда $x = 0{,}086$. Это — ошибка в сторону увеличения, допущенная при расчете σ-электронного заряда трех связей C — H в метильной группе. Для одной связи ошибка равна $\frac{x}{3} = 0{,}029$. Так как σ-электронный заряд связи C — H в метильной группе в углеводородах равен $1 + \frac{4}{3+E_C}$, а мы приняли при первоначальном расчете

$$E_C = 1{,}19, \text{ то } 1 + \frac{4}{3+1{,}19} - 0{,}029 = 1 + \frac{4}{3+y},$$

где y — искомая электроотрицательность α-углерода в этилацетилене. Отсюда $y = E_{C_\alpha} = 1{,}32$*. Используя это значение электроотрицательности для α-метиленового углерода при расчете электронных зарядов в пропилацетилене и подставив вычисленные значения в уравнение (4), получим ошибку Δ_H уже не $+2{,}66$, а $+1{,}40$. Аналогичный, хотя и несколько более сложный расчет электроотрицательности β-метиленового углерода в этом соединении, дает $E_{C_\beta} = 1{,}25$**.

Таким образом, получено доказательство повышенной электроотрицательности атомов, соединенных непосредственно с более электроотрицательным атомом, и уменьшения ее по мере удаления этих атомов от более электроотрицательного атома.

Дипольные моменты. Устанавливая зависимость между электронными зарядами связей, с одной стороны, и энергиями связей, силовыми постоянными, характеристическими частотами и межатомными расстояниями — с другой, мы исходили из мысли, что эти свойства связей определяются главным образом электронными зарядами последних. Однако иногда мы заведомо можем сказать, что это не так, тогда и наши расчеты будут иметь только оценочный характер. Своеобразными по методу и важными по выводам являются оценочные расчеты дипольных моментов.

Поясним схему расчета дипольных моментов на примере метилацетилена (см. фигуру). Рассчитаем сначала дипольный момент, вызванный тем, что σ-электронные заряды связей C — H меньше 2 электронов, а связи $C - C^{2\pi}$ — больше. Представим это себе, как переход некоторого заряда

---

* Строго говоря, значение E_{C_α} должно быть меньше, так как мы принимаем, что электроотрицательность углерода в метильной группе равна 1,19, а это, как увидим далее, не так. Полагая, что завышение суммарного σ-электронного заряда связей C — H вызвано только занижением значения E_{C_α}, мы тем самым преувеличиваем его при расчете.

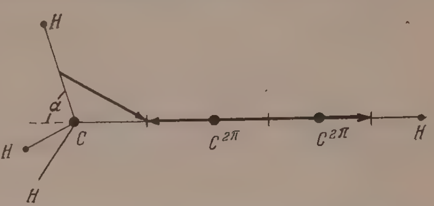
** Теплоты образования амилацетилена и следующих нормальных гомологов рассчитываются ныне по обычной аддитивной схеме, прибавляя на каждую метиленовую группу 4,95 *ккал/мол* [8]. Это равнозначно тому, чтобы положить электроотрицательности углеродных атомов, начиная с C_γ, равными 1,19. Очевидно, что это неверно относительно C_γ, а весьма возможно и для нескольких следующих углеродных атомов.

$\frac{1}{3}q$ с середины каждой из трех связей С — Н на середину связи $C - C^{2\pi}$. Вектор суммы возникших в результате этого трех дипольных моментов направлен вдоль оси $C - C^{2\pi} - C^{2\pi}$ и равен, как видно из фигуры, $q\left(\frac{1}{2}l_{CH}\cdot\cos\alpha + \frac{1}{2}l_{CC^{2\pi}}\right)$, где l_{CH} и $l_{CC^{2\pi}}$ — длины связей С — Н и $C - C^{2\pi}$.

Перенесенный заряд равен избытку сверх одного электрона, который получает связь $C - C^{2\pi}$ из четырех электронов атома С, т. е.

$$q = \frac{4\cdot E_{C^{2\pi}}}{3 + E_{C^{2\pi}}} - 1 = \frac{3\,(E_{C^{2\pi}} - 1)}{3 + E_{C^{2\pi}}}.$$

Таким образом, дипольный момент метильной группы в метилацетилене



К расчету дипольного момента метилацетилена. (Середины связей отмечены черточками, перпендикулярными к связям. Стрелки показывают перенос электронных зарядов.)

$$\mu_{CH_3C^{2\pi}} = \frac{3\,(E_{C^{2\pi}} - 1)}{2\,(3 + E_{C^{2\pi}})}\,(l_{CH}\cos\alpha + l_{CC^{2\pi}}).$$

Дипольный момент, рассчитанный по этой формуле, будет выражен в электрон-ангстремах. Для перевода в дебаи надо еще умножить его на 4,8.

В общем случае — вместо $C^{2\pi}$ может быть любой другой атом Х — дипольный момент (в дебаях), образованный вследствие перехода σ-электронных зарядов со связей С — Н метильной группы на связь С — Х, выразится формулой

$$\mu_{CH_3X} = \frac{7{,}2\,(E_X - 1)}{3 + E_X}\,(l_{CH}\cdot\cos\alpha + l_{CX}). \qquad (5)$$

По этой формуле непосредственно вычислены приведенные в табл. 6 дипольные моменты моногалоидопроизводных метана. В метилацетилене, согласно предшествовавшим расчетам, $E_{C^{2\pi}} = 1{,}77$. Угол α дополняет тетраэдрический угол 109°28′ до 180°. Следовательно, $\alpha = 70°32'$, а $\cos\alpha = 0{,}3333$. Табличные значения $l_{CH} = 1{,}097$ и $l_{CC^{2\pi}} = 1{,}460$. Подставив эти значения в уравнение (5), получим $\mu_{CH_3C^{2\pi}} = 2{,}13\,D$.

Еще проще вычисление дипольных моментов, вызванных переходом электронного заряда с середины ацетиленовой связи $C^{2\pi} - C^{2\pi}$ на связи $C - C^{2\pi}$ и $C^{2\pi} - H$. Избыток, сверх одного электрона, который получает связь $C^{2\pi} - H$ из четырех валентных электронов атома $C^{2\pi}$, равен $\frac{4\cdot E_H}{E_H + E_{C^{2\pi}}} - 1$, а расстояние, на которое перенесен этот заряд, равно $\frac{1}{2}l_{C^{2\pi}H} + \frac{1}{2}l_{C^{2\pi}C^{2\pi}}$. Произведение заряда на это расстояние и еще на 4,8 дает нам в дебаях искомый дипольный момент.

В общем случае для структурного элемента $X - C^{2\pi} - Y^{2\pi}$, где $Y^{2\pi}$ может быть атомом углерода $C^{2\pi}$ в ацетиленовой связи или $N^{2\pi}$ в нитрильной, дипольный момент, вызванный переходом заряда q со связи $C^{2\pi} - Y^{2\pi}$ на связь $X - C^{2\pi}$, выразится в дебаях формулой

$$\mu_{Y^{2\pi}C^{2\pi}X} = 2{,}4\left(\frac{4E_X}{E_X + E_{Y^{2\pi}}} - 1\right)(l_{XC^{2\pi}} + l_{C^{2\pi}Y^{2\pi}}). \qquad (6)$$

По этой формуле непосредственно вычислены дипольные моменты циановодорода и хлористого циана (табл. 6).

Подставив в эту формулу соответствующие значения l и E для метилацетилена, получим $\mu_{CC^{2\pi}} = 4{,}54D$ и $\mu_{C^{2\pi}H} = 2{,}41D \cdot \mu_{CH_3C^{2\pi}}$ и $\mu_{C^{2\pi}H}$ направлены в одну сторону, а $\mu_{CC^{2\pi}}$ — в противоположную. Поэтому общий дипольный момент метилацетилена, учитывая направление отдельных диполей, будет

$$p = \mu_{CH_3C^{2\pi}} - \mu_{CC^{2\pi}} + \mu_{C^{2\pi}H} = 2{,}13 - 4{,}54 + 2{,}41 = 0{,}00.$$

Подобные же, иногда несколько более сложные расчеты применены и при вычислении других дипольных моментов, приведенных в графе 4, табл. 6.

Так как $p_{рассч}$ очень сильно зависит от E $\left(\text{для шести первых примеров в среднем } \frac{dp}{dE} = 3\right)$, в графе 6 табл. 6 указаны электроотрицательности,

Таблица 6

Экспериментально определенные (в газовой фазе) и рассчитанные дипольные моменты

Формула* →	l**	$p_{эксп}$**	$p_{рассч}$	Δ_p***	E
CH_3F	CH 1,109 CF 1,385	1,790	2,21 3,12	+0,42 +1,33	1,85 F 2,31 F
CH_3Cl	CH 1,103 CCl 1,782	1,869	1,38 1,52	—0,49 —0,35	1,39 Cl 1,43 Cl
CH_3Br	CH 1,101 CBr 1,938	1,797	1,13 1,41	—0,67 —0,39	1,29 Br 1,37 Br
CH_3J	CH 1,101 CJ 2,140	1,647	0,65 1,03	—1,00 —0,62	1,15 J 1,24 J
CH_3OH	CH 1,10 CO 1,421 OH 0,958	1,69	1,37 2,28	—0,32 +0,59	1,62 O 2,03 O
CH_3NH_2	CH 1,093 CN 1,47 NH 1,014	1,32	0,69 1,47	—0,63 +0,15	1,40 N 1,71 N
$CH_3C^{2\pi}C^{2\pi}H$	CH 1,097 $C^{2\pi}H$ 1,056 $CC^{2\pi}$ 1,460 $C^{2\pi}C^{2\pi}$ 1,207	0,75	0,00	—0,75	1,77 $C^{2\pi}$ 1,32 C
$N^{2\pi}C^{2\pi}H$	$C^{2\pi}H$ 1,064 $C^{2\pi}N^{2\pi}$ 1,156	3,00	2,53	—0,43	1,71 $N^{2\pi}$
$HC^{2\pi}C^{2\pi}Cl$	$C^{2\pi}H$ 1,052 $C^{2\pi}Cl$ 1,632 $C^{2\pi}C^{2\pi}$ 1,211	0,44	2,96	+2,52	1,43 Cl 1,77 $C^{2\pi}$
$N^{2\pi}C^{2\pi}Cl$	$C^{2\pi}Cl$ 1,629 $C^{2\pi}N^{2\pi}$ 1,163	2,80	5,51	+2,71	1,43 Cl 1,71 $N^{2\pi}$
$HC^{2\pi}C^{2\pi}Br$	$C^{2\pi}H$ 1,054 $C^{2\pi}Br$ 1,793 $C^{2\pi}C^{2\pi}$ 1,207	0,00	2,95	+2,95	1,37 Br 1,77 $C^{2\pi}$

* Формулы написаны таким образом, что рассчитанный дипольный момент имеет направление, указанное стрелкой, т. е. отрицательный его конец находится вправо от центра тяжести положительных зарядов молекулы.

** Межатомные расстояния l и экспериментальные значения дипольных моментов $p_{эксп}$ заимствованы из сводки Горди и соавторов [9], а при отсутствии данных в этом источнике — из последнего издания справочника Ландольта-Бернштейна [4]. Значения l в этой табл. и в табл. 3 иногда незначительно отличаются друг от друга, так как в последнюю они включены из других источников.

*** $\Delta_p = p_{рассч} - p_{эксп}$.

которые были приняты при расчете того или иного значения p. В каждой паре первое (верхнее) из объединенных скобкой значений электроотрицательностей соответствует шкале Горди, второе — шкале Некрасова (см. сообщение 1).

Как видно из шести первых примеров, $p_{\text{экпс}}$ и $p_{\text{рассч}}$ близки друг к другу. Значит, дипольные моменты многоатомных молекул обязаны своим происхождением главным образом нецелочисленности электронных зарядов отдельных связей. Естественно ожидать, что в таких молекулах $p_{\text{рассч}}$ будет меньше, чем $p_{\text{эксп}}$, так как часть общего дипольного момента молекулы создается за счет смещения зарядов вдоль отдельных связей. Там, где одно из табличных значений $p_{\text{рассч}}$ меньше, а другое больше, чем $p_{\text{эксп}}$, следует полагать электроотрицательность, соответствующую второму значению $p_{\text{рассч}}$, менее вероятной.

Рассчитанные и экспериментально определенные дипольные моменты метилацетилена и циановодорода также находятся в правильном соотношении. Несмотря на значительную разницу между экспериментальными значениями дипольных моментов хлорацетилена и хлористого циана, Δ_p для обоих соединений близки друг к другу. Это наводит на мысль, что причиной аномалии (большого значения Δ_p и ее положительного знака) является атом хлора, свободные пары электронов которого, повидимому, сильно смещены в сторону обладающего высокой электроотрицательностью атома углерода $C^{2\pi}$. Если это так, для аналогичных бромистых и иодистых соединений Δ_p должны быть еще больше. Действительно, Δ_p для бромистого ацетилена больше, чем для хлористого.

* * *

Остальные электрические свойства и значительная часть других физических характеристик молекул и отдельных связей также обуславливаются, главным образом или в большой степени, распределением по связям электронных зарядов. Поэтому здесь можно установить зависимости так же, как это было показано уже на примере теплот образования, характеристических частот, межатомных расстояний, дипольных моментов. Можно, например, предложить для расчета молекулярных рефракций аддитивную схему, подобную схеме для теплот образования, но прилагаемую, правда, к более ограниченному кругу соединений. Останавливаться на этом нет необходимости, так как основные идеи теории, что касается физических свойств молекул, пояснены.

ВЫВОДЫ

1. Предложены простые полуэмпирические уравнения, выражающие зависимость между силовыми постоянными и характеристическими частотами, с одной стороны, и полными (σ-плюс π-) электронными зарядами связей — с другой. Эти уравнения проверены расчетом полных электронных зарядов этилена и ацетилена. Определена электроотрицательность ацетиленового углерода.

2. Показана возможность отдельного расчета π-электронных зарядов связей двумя дающими близкие результаты методами — из межатомных расстояний и из электроотрицательностей.

3. Предложена аддитивная схема расчета теплот образования непредельных углеводородов из элементов, аналогичная схеме для предельных углеводородов. Рассчитаны удельные π-электронные энергии связей C — C и C — H. Рассчитаны электроотрицательности атомов углерода, находящихся в α- и β-положении к ацетиленовой связи в н.-алкилацетиленах.

4. Показано, что дипольные моменты многоатомных молекул определяются, как правило, нецелочисленностью электронных зарядов отдельных связей. Отмечена возможность судить по дипольным моментам об электроотрицательностях атомов.

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
20.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1342.
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I, М.— Л., 1949, стр. 370, 427; т. 2, стр. 193.
3. Там же, т. I, стр. 328.
4. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktion aus Physik, Chemie, Astronomie..., 6. Aufl., I. Bd., Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1951.
5. J. J. Fox, A. E. Martin, J. Chem. Soc. **1939**, 884.
6. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 823.
7. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 367.
8. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. Моск. ун-та, 1953, стр. 206.
9. В. Горди, В. Смит и Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, перев. с англ., Гостехтеоретиздат, М., 1955, стр. 378, 388 и сл.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

А. Д. ПЕТРОВ, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ и М. БИСКУ

СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНИЛЬНЫМИ И КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Кремнеорганические соединения с карбонильными и карбоксильными группами синтезировались до сих пор, как правило, элементоорганическим методом. Лишь в последнее время появились сообщения о синтезе кремнеорганических кислот присоединением гидридсиланов к непредельным эфирам с последующим омылением [1] и о синтезе альдегидов и кетонов оксосинтезом с использованием винил- и аллилсиланов [2], ацилированием ароматических соединений хлор- и фторангидридами кислот в присутствии $AlCl_3$ [3, 4], $SnCl_4$ [4] или BF_3 [5] и окислением *p*-этилфенилсиланов [6].

Мы наметили некоторые новые возможные пути получения этих соединений. В качестве первого такого пути была выбрана известная реакция Караша получения хлорангидридов алифатических кислот взаимодействием хлористого оксалила $(COCl)_2$ с углеводородами в присутствии перекиси [7]. В качестве кремнеорганической компоненты реакции были взяты тетраэтилсилан и этилсиланхлориды. С $(C_2H_5)_4Si$ реакция прошла успешно и с 32,2%-ным выходом на вступивший в реакцию тетраэтилсилан образовался хлорангидрид β-триэтилсилилпропионовой кислоты:

$$(C_2H_5)_4Si + \underset{Cl}{\overset{O}{C}} - \underset{Cl}{\overset{O}{C}} \rightarrow (C_2H_5)_3Si \cdot CH_2CH_2\underset{Cl}{\overset{O}{C}} + CO + HCl.$$

Наряду с этим продуктом были выделены в незначительных количествах триэтилхлорсилан, диэтилдихлорсилан и этилтрихлорсилан.

Из триэтилхлорсилана и диэтилдихлорсилана также образовывались хлорангидриды *β*-замещенных пропионовых кислот, но уже с меньшими выходами. Следует отметить, что вообще выходы всех хлорангидридов в расчете на исходные вещества составляли всего 2—5%. В случае этилтрихлорсилана в силу ничтожности выхода хлорангидрида кислоты выделить не удалось.

Надеясь синтезировать кремнеорганические хлорангидриды кислот с α-положением функциональной группы, мы вовлекли в реакцию $(C_2H_5)_3SiH$ и $HSiCl_3$. Однако в этих случаях хлорангидридов кислот выделено не было, а с количественными выходами были получены триэтилхлорсилан и четыреххлористый кремний соответственно.

Вторым путем синтеза карбонилсодержащих кремнеорганических соединений нами было выбрано присоединение к винилсиланам альдегидов, а также $HCCl_3$ и CCl_4, учитывая возможность дальнейшего омыления полихлоралкилсиланов в кислоты. В литературе имеется лишь краткое упоминание о присоединении масляного альдегида к триметилвинилсилану без указания выхода кетона [8]. Присоединение масляного альдегида к триэтилвинилсилану прошло у нас с выходом 60,2%. Успешно прошла реакция и с бензальдегидом. Очевидно, что эта реакция может служить препаративным методом синтеза кремнеорганических кетонов с γ-положением

кетогруппы. С хорошими выходами прошло также присоединение в присутствии перекиси к триэтилвинилсилану $HCCl_3$ и CCl_4. Наряду с образованием мономерного продукта здесь проходила также реакция теломеризации с получением значительного количества высококипящих продуктов, содержащих Si и Cl. К сожалению, полученные полихлоралкилсиланы не удалось по известным методикам [9, 10] перевести в кислоты, так как при воздействии концентрированной H_2SO_4 при 100° проходило количественное обугливание веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие тетраэтилсилана и этилсиланхлоридов с $(COCl)_2$

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, помещалось 91,5 *г* (0,635 *мол*) $(C_2H_5)_4Si$ и 76,9 *г* (0,635 *мол*) $(COCl)_2$. Туда же добавлялось 1,5 *г* свежеперекристаллизованной перекиси бензоила. Реакция начиналась почти сразу и температура смеси быстро поднималась до 50°. Затем смесь в течение 3 дней по 10 *ч* нагревалась при 70—90°, причем ежедневно добавлялось двумя порциями 1,5 *г* перекиси бензоила. При разгонке выделено: 11,3 *г* хлористого оксалила с т. кип. 64—66°; 0,7 *г* этилтрихлорсилана с т. кип. 98—99°; n_D^{20} 1,4275; 0,9 *г* диэтилдихлорсилана с т. кип. 129°; n_D^{20} 1,4323; 2,8 *г* триэтилхлорсилана с т. кип. 143—144°; n_D^{20} 1,4315; 77,6 *г* тетраэтилсилана с т. кип. 152—152,5°; n_D^{20} 1,4270; 7,4 *г* хлористого бензоила с т. кип. 75—77° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5528 и 6,4 *г* хлорангидрида β-триэтилсилилпропионовой кислоты с т. кип. 86—87,5° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4449; d_4^{20} 0,9453; найдено *MR* 57,99; вычислено *MR* 57,9. Выход, считая на вступивший в реакцию тетраэтилсилан, 32,2%

Найдено %: C 52,52; 52,58; H 9,13; 9,04; Cl 16,07; 16,22; Si 13,52; 13,44
$C_9H_{20}SiOCl$. Вычислено %: C 52,42; H 9,22; Cl 16,99; Si 13,59

Реакции $(COCl)_2$ с триэтилхлорсиланом, диэтилдихлорсиланом и этилтрихлорсиланом проводились в тех же условиях, что и предыдущая. В первых двух случаях, наряду с исходными веществами и этилсиланхлоридами, были выделены соответственно:

а) хлорангидрид β-диэтилхлорсилилпропионовой кислоты с т. кип. 87—88° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 1,1321; найдено *MR* 52,82; вычислено *MR* 53,03. Выход на вступивший в реакцию $(C_2H_5)_3SiCl$ 24,1%

Найдено %: C 39,90; 39,92; H 6,96; 6,99, Cl 32,69; 33,06
$C_7H_{14}SiOCl_2$. Вычислено %: C 39,25; H 7,00; Cl 33,17

б) хлорангидрид β-этилдихлорсилилпропионовой кислоты с т. кип. 93—95° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,2738; найдено *MR* 48,78; вычислено *MR* 48,27. Выход на вступивший в реакцию $(C_2H_5)_2SiCl_2$ 11,7%

Найдено %: C 31,01; 30,99; H 4,19; 4,38; Cl 43,54; 43,10; Si 12,55; 12,65
$C_5H_9SiOCl_3$. Вычислено %: C 30,72; H 4,13; Cl 44,55; Si 12,80

При реакции $(COCl)_2$ с $HSiCl_3$ и $(C_2H_5)_3SiH$ наряду с исходными продуктами выделены в первом случае $SiCl_4$ (71%) и во втором $(C_2H_5)_3SiCl$ (65%). Выходы даны на вступившие в реакцию силаны.

2. Взаимодействие альдегидов с триэтилвинилсиланом

А. С масляным альдегидом. В прибор, описанный выше, помещалось 30,5 *г* (0,21 *мол*) триэтилвинилсилана и 62 *г* (0,87 *мол*) масляного альдегида. Смесь нагревалась при температуре кипения в течение 50 *ч*, при этом через равные промежутки времени добавлено 6 *г* перекиси бензоила порциями по 0,5 *г*. Температура кипения смеси поднялась с 82° в начале до 121° — в конце реакции. При разгонке выделено 52,1 *г* масляного альдегида

с т. кип. 74—76°; n_D^{20} 1,4834; 8,6 *г* триэтилвинилсилана с т. кип. 145—146°; n_D^{20} 1,4332 и 19,9 *г* 3,3-диэтил-3-силанонанона-6 с т. кип. 103,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,8668; найдено *MR* 67,01; вычислено *MR* 67,34; температура плавления семикарбазона 139°. Выход 60,2% на вступивший в реакцию и 43,3% на исходный триэтилвинилсилан

Найдено %: С 66,96; 67,20; Н 12,10; 11,95
$C_{12}H_{26}SiO$. Вычислено %: С 67,28; Н 12,20

Б. С бензальдегидом. Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущая. Взято 10 *г* (0,70 *мол*) триэтилвинилсилила и 35;5 *г* (2,8 *мол*) бензальдегида. Температура кипения смеси поднялась с 156 до 177°. При разгонке выделено 4,3 *г* продукта реакции 3,3-диэтил-3-сила-6-фенилгексанона-6 с т. кип. 168—170° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5155; d_4^{20} 0,9746; найдено *MR* 76,71; вычислено *MR* 76,36; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 153°. Выход 35% на вступивший и 23% на исходный триэтилвинилсилан.

Найдено %: С 72,32; 72,38; Н 9,60; 9,54
$C_{15}H_{24}SiO$. Вычислено %: С 72,58; Н 9,68

3. Взаимодействие CCl_4 и $CHCl_3$ с триэтилвинилсиланом

А. С $CHCl_3$. Реакция проводилась в тех же условиях, что и две предыдущие. Взято 14,2 *г* (0,1 *мол*) триэтилвинилсилана и 46,8 *г* $CHCl_3$ (0,4 *мол*). За 30 *ч* прибавлено 3 *г* перекиси бензоила. Температура кипения смеси поднялась с 80 до 120°. При разгонке выделено 12,6 *г* 1,1,1-трихлор-4,4-диэтил-4-силагексана с т. кип. 115—117° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4785; d_4^{20} 1,0857; найдено *MR* 68,00; вычислено *MR* 67,90; выход 48%

Найдено %: С 41,19; 41,03; Н 7,01; 7,03; Cl 39,54; 39,48; Si 10,94; 10,74
$C_9H_{19}SiCl_3$. Вычислено %: С 41,60; Н 7,32; Cl 40,50; Si 10,78

Б. С CCl_4. Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущая. Взято 14,2 *г* (0,1 *мол*) триэтилвинилсилана и 29,1 *г* (0,4 *мол*) CCl_4. За 50 ч прибавлено 5,5 *г* перекиси бензоила. Температура кипения смеси поднялась с 84 до 103°. При разгонке выделено 12,9 *г* 1,1,1,3-тетрахлор-4,4-диэтил-4-силагексана с т. кип. 137—139° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4974; d_4^{20} 1,2134; найдено *MR* 69,77; вычислено *MR* 70,18; выход 43,5%

Найдено %: С 36,47; 36,29; Н 5,58; 5,77; Cl 47,78; 47,52; Si 9,58; 9,74
$C_9H_{18}SiCl_4$. Вычислено %: С 36,68; Н 6,13; Cl 47,57 Si 9,52

ВЫВОДЫ

1. Проведены реакции Караша присоединения альдегидов I, $CHCl_3$ и CCl_4 к триэтилвинилсилану, а также замещения водорода на хлоркарбонильную группу на примерах тетраэтилсилана и этилсиланхлоридов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Calas, R. Duffant, Oleagineux 8, N 1, 21 (1953).
2. C. A. Burkhard, D. T. Hurd, J. Org. Chem. 17, 1107 (1952).
3. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и И. А. Кулиш, ДАН 100, 929 (1955).
4. R. Benkeser, H. Krysiak, J. Am. Chem. Soc. 76, 599 (1954).
5. H. H. Szmant, S. Skendrovich, J. Am. Chem. Soc. 76, 2282 (1954).
6. R. G. Severson, R. J. Rosscup, J. Am. Chem. Soc. 76, 4552 (1954).
7. M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 64, 329 (1942).
8. L. Sommer, D. L. Bailey, G. Goldberg, C. Buck, T. S. Bye, F. Evans, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 76, 1613 (1954).
9. R. Joyce, W. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. 70, 2529 (1948).
10. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 224.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

Б. М. МИХАЙЛОВ и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

В предыдущей работе [1], посвященной синтезу гексатриеновых углеводородов, было показано, что фениллитий и α-нафтиллитий присоединяются к 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-ону-2 в положении-1,2, образуя соответствующие третичные спирты, тогда как присоединение флуорениллития протекает в положении-1,6 и приводит к образованию непредельного кетона. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучены реакции между названным кетоном и α-пиколиллитием, а также хинальдиллитием.

Можно было ожидать аналогии в поведении металлических соединений α-пиколина, хинальдина и флуорена по отношению к ненасыщенным кетонам, поскольку указанные гетероциклические соединения и флуорен во многих химических реакциях очень близки друг к другу. Исследование, однако, показало, что α-пиколиллитий и хинальдиллитий ведут себя по отношению к 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-ону-2 подобно литийарилам, т. е. присоединяются в положении -1,2, образуя соответствующие третичные спирты 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ол-5 (I) и 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексадиен-1,3-ол-5 (II).

Приведенное нами измерение электропроводности эфирных растворов α-пиколиллития, хинальдиллития и флуорениллития показало, что оба литийгетероциклических соединения обладают ничтожной электропроводностью, тогда как электропроводность флуорениллития приближается к электропроводности трифенилметиллития. Таким образом, рассматриваемые литийгетероциклические соединения ионизированы в эфирном растворе в весьма малой степени и их следует рассматривать как соединения гомеополярные, в то время как в флуорениллитии связь углерод — метилл гетерополярна. Несомненно, что различное поведение флуорениллития, с одной стороны, и литийарилов и литийгетероциклических соединений, с другой, по отношению к ненасыщенным кетонам, объясняется различной природой связи между углеродом и металлом в этих соединениях.

При дегидратации карбинолов с гетероциклическими заместителями были получены соответствующие гексатриеновые производные 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексатриен-1,3,5 (III) и 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексатриен-1,3,5 (IV), причем в обоих случаях в избранных условиях дегидратации не наблюдалось образования стереоизомеров.

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_3 + \text{(2-пиридил)}{-}CH_2Li \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}C(CH_3)(OH){-}CH_2{-}\text{(2-пиридил)} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH{-}\text{(2-пиридил)}$$

При попытке дегидратировать 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ол-5 путем нагревания его в течение полутора часов при 150—160° наблюдалось разложение этого соединения на α-пиколин и 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-он-2, охарактеризованный по его 2,4-динитрофенилгидразону. Подобное разложение наблюдалось ранее Аренсом с сотрудниками [2] при нагревании карбинола, полученного ими из β-ионона и 4-метил-2-пиридиллития.

Кроме описанных выше реакций нами было исследовано взаимодействие между α-пиколиллитием, а также хинальдиллитием и коричным альдегидом. Оказалось, что и в этом случае реакции протекали легко с образованием 1-фенил-4-(2-пиридил)бутен-1-ола-3 (V) и 1-фенил-4-(2-хинолил)бутен-1-ола-3 (VI), получающихся с удовлетворительными выходами и без примеси дегидратированных продуктов.

При нагревании с ледяной уксусной кислотой карбинолы теряли воду, превращаясь в соответствующие бутадиеновые производные 1-фенил-4-(2-пиридил)бутадиен-1,3 (VII) и 1-фенил-4-(2-хинолил)бутадиен-1,3 (VIII).

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CHO + (2\text{-}C_5H_4N){-}CH_2Li \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH{-}CH(OH){-}CH_2{-}(2\text{-}C_5H_4N) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}(2\text{-}C_5H_4N)$$

Некоторые из этих соединений были ранее получены другими методами. Так, 1-фенил-4-(2-хинолил)бутадиен-1,3 был синтезирован при нагревании коричного альдегида с хинальдином и безводным хлористым цинком [3—5], а также конденсацией исходных веществ в присутствии ацетата пиперидина [5], причем выходы продукта реакции и в том и в другом случае были невелики.

Шпет с сотрудниками [6] пытались получать вышеуказанные бутенолы при нагревании смеси эквимолекулярных количеств коричного альдегида с α-пиколином или хинальдином при 150—160° в течение 15—16 *ч*. В случае α-пиколина карбинол был получен ими в смеси с дегидратированным продуктом; в случае же хинальдина бутанол вообще выделить не удалось. Авторы указывают, что полученный ими 1-фенил-4-(2-пиридил)бутадиен-1,3 представляет собой вещество желтого цвета. Действительно, это соединение после нескольких кристаллизаций остается желтым и при освещении ультрафиолетовым светом обладает зеленой флуоресценцией. Однако при помощи хроматографирования на окиси алюминия нам удалось выделить 1-фенил-4-(2-пиридил)бутадиен-1,3 в виде бесцветных кристаллов, обладающих синей люминесценцией.

При нагревании 1-фенил-4-(2-пиридил)бутен-1-ола-3 при 150—160° также наблюдалось разложение его на α-пиколин и коричный альдегид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ол-5 (I). К фениллитию, полученному из 15,7 *г* (0,1 *мол*) бромбензола и 1,4 *г* лития в 100 *мл* эфира, прибавлялось 9,3 *г* (0,1 *мол*) α-пиколина. Через час к охлажденному раствору α-пиколиллития прибавлялся эфирный раствор 3-метил-6-фенилгексадиен -3,5-она-2 [7], причем вскоре начинал выпадать кристаллический осадок. Реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре 1,5 *ч* и оставлялась на ночь. На следующий день осадок отфильтровывался, обрабатывался водой, вновь отфильтровывался и высушивался. Получено 17,4 *г* 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ола-5 с т. пл. 72—81°; выход 69,4% от теорет. После кристаллизации из этилового спирта

1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ол-5 представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 86—87°

Найдено % С 81,47; Н 7,57; N 5,08
$C_{19}H_{21}ON$. Вычислено %: С 81,68; Н 7,53; N 5,02

1-Фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексатриен-1,3,5 (III). В охлажденный ледяной водой эфирный раствор 1 *г* 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)-гексадиен-1,3-ола-5 пропускался ток сухого хлористого водорода до тех пор, пока осадок соли не затвердел. Затем осадок отфильтровывался, нейтрализовался аммиаком, промывался водой и высушивался. Получено 0,9 *г* вещества с т. пл. 97—99°. Выход почти количественный. После кристаллизации из этилового спирта и последующем хроматографировании на окиси алюминия 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексатриен-1,3,5 представлял собой слегка желтоватые кристаллы с т. пл. 98—99°

Найдено %: С 87,02; Н 7,36; N 5,35
$C_{19}H_{19}N$. Вычислено %: С 87,32; Н 7,32; N 5,36

1-Фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексадиен-1,3-ол-5 (II). К охлажденному раствору хинальдиллития, полученному из 12,5 *г* (0,087 *мол*) хинальдина и эквимолекулярного количества фениллития, в течение часа прибавлялся эфирный раствор 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2. К концу прибавления кетона выпал желтый кристаллический осадок. Реакционная масса размешивалась 3,5 *ч* при комнатной температуре и оставлялась на ночь. На следующий день смесь охлаждалась ледяной водой, эфирный раствор декантировался, а осадок разлагался спиртом. Спиртовый раствор охлаждался охладительной смесью, выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался в вакуум-эксикаторе. Получено 11,7 *г* 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексадиен-1,3-ола-5 с т. пл. 80—87°. При разбавлении маточного спиртового раствора водой выделено еще 4,8 *г* того же вещества. Выход составляет 16,5 *г*, или 59% от теорет. После кристаллизации из этилового спирта 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексадиен-1,3-ол-5 представлял собой слабо желтые кристаллы с т. пл. 88—90°.

Найдено %: С 83,83; Н 6,93; N 4,25
$C_{23}H_{23}ON$. Вычислено %: С 83,86; Н 7,04; N 4,25

1-Фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексатриен-1,3,5 (IV) 3 *г* 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексадиен-1,3-ола-5 дегидратировались в тех же условиях, как и в предыдущем опыте. Получено 2,4 *г* вещества с т. пл. 121—132°. Выход 85,6% от теорет. После кристаллизации из бензола и хроматографирования на окиси алюминия из смеси бензола и петролейного эфира 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексатриен-1,3,5 представлял собой лимонно-желтые кристаллы с т. пл. 141—142°

Найдено %: С 88,70; Н 6,69; N 4,46
$C_{23}H_{21}N$. Вычислено %: С 88,70; Н 6,80; N 4,50

1-Фенил-4(2-пиридил)бутен-1-ол-3 (V). К охлажденному раствору α-пиколиллития, полученному так же, как описано выше, прибавлялось 11,9 *г* (0,09 *мол*) коричного альдегида, после чего реакционная масса размешивалась 1 *ч* при комнатной температуре и разлагалась водой. Для растворения выпавшего при этом осадка добавлялся эфир. Эфирный слой отделялся, растворитель отгонялся и остаток подвергался перегонке с водяным паром для удаления не вошедших в реакцию исходных веществ. Оставшееся масло извлекалось бензолом, растворитель отгонялся и остаток обрабатывался смесью бензола и петролейного эфира (1 : 1). Полученный кристаллический осадок отфильтровывался (12,6 *г*) и кристаллизовался из водного метанола. Получено 4,8 *г* 1-фенил-4-(2-пиридил)бутен-1-ола-3 с т. пл. 76—78, из маточного раствора выделено еще 4,5 *г* того же вещества с т. пл. 74—78°. Выход 9,3 *г*, или 45% теорет. После повторной кристаллизации из смеси бензола и этилового спирта 1-фенил-4-(2-пиридил)бутен-

1-ол-3 представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 82—83°. Литературные данные т. пл. 82—83° [6].

1-Фенил-4-(2-пиридил)бутадиен-1,3. Раствор 1 *г* 1-фенил-4-(2-пиридил)бутен-1-ола-3 в 4 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,5 *мл* концентрированной серной кислоты кипятился 5 *мин*, после чего раствор охлаждался, разбавлялся водой и нейтрализовался аммиаком. Осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался. Получено 0,88 *г* 1-фенил-4-(2-пиридил)бутадиена-1,3 с т. пл. 110—116°. Выход почти количественный. После кристаллизации из смеси бензола и этилового спирта и последующем хроматографировании на окиси алюминия 1-фенил-4-(2-пиридил)бутадиен-1,3 представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 123—124°, обладающие голубой люминесценцией.

В литературе это вещество описано в виде желтых пластинок с т. пл. 123—124° [6].

1-Фенил-4-(2-хинолил)-бутен-1-ол-3 (VII). К охлажденному раствору хинальдиллития, полученному из 10 *г* (0,07 *мол*) свежеперегнанного хинальдина и эквимолекулярного количества фениллития добавлялся эфирный раствор 8,6 *г* (0,065 *мол*) коричного альдегида. К концу прибавления коричного альдегида раствор посветлел и выпал небольшой кристаллический осадок. Реакционная масса кипятилась 1 *ч* и на следующий день разлагалась водой. Выпавший осадок отфильтровывался (4,6 *г*, т. пл. 125—131°); эфирный и водный раствор разделялись, эфир отгонялся, а оставшееся масло охлаждалось охладительной смесью, причем выпало еще 1,4 *г* вещества с т. пл. 124—130°. Выход 6 *г*, или 33,5% от теорет., считая на взятый коричный альдегид. После кристаллизации из смеси бензола и этилового спирта 1-фенил-4-(2-хинолил)бутен-1-ол-3 представлял собой мелкие бесцветные кристаллы с т. пл. 142°.

Найдено %: C 83,06; H 6,21; N 5,13
$C_{19}C_{17}ON$. Вычислено %: C 82,88; H 6,22; N 5,09

1-Фенил-4-(2-хинолил)бутадиен-1,3 (VIII). 1 *г* 1-фенил-4(2-хинолил)бутен-1-ола-3 дегидратировался так же, как описано в предыдущем опыте. Получено 0,74 *г* вещества с т. пл. 114—117°. Выход 83% от теорет. После кристаллизации из смеси бензола и этилового спирта и последующем хроматографировании на окиси алюминия (с применением смеси бензола и петролейного эфира 1 : 1) 1-фенил-4-(2-хинолил)бутадиен-1,3 представлял собой светложелтые кристаллы с т. пл. 118—119°, обладающие голубой люминесценцией. Литературные данные: т. пл. 119° [6].

ВЫВОДЫ

1. При действии α-пиколиллития и хинальдиллития на 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-он-2 образуются соответствующие третичные спирты; дегидратацией их получены 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)гексатриен-1,3,5 и 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)гексатриен-1,3,5.

2. При взаимодействии α-пиколиллития или хинальдиллития с коричным альдегидом получаются бутенолы: 1-фенил-4(2-пиридил)бутен-1-ол-3 и 1-фенил-4-(2-хинолил)бутен-1-ол-3, при дегидратации которых образуются бутадиеновые соединения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1079.
2. J. F. Arens, D. A. Dorp, G. M. Van-Dijk, Rec. trav. chim. **69**, 287 (1950).
3. C. Reuz, K. Loew, Ber. **36**, 4330 (1903).
4. W. H. Mills, F. M. Hamer, J. Chem. Soc. **121**, 2008 (1922).
5. C. Compton, W. Bergman, J. Org. Chem. **12**, 363 (1947).
6. E. Späth, G. Kubiczek, E. Dubensky, Ber. **74B**, 873 (1941).
7. H. Haußler, C. Brugger, Ber. **77B**, 152 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 12

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 38. АНАЛОГИ ДОЙЗИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ КОЛЬЦА В

В одной из предыдущих работ [1] нами был осуществлен синтез ряда трициклических кетонов типа (I) и (II), структурно родственных гомоэстрону с «вырезанным» кольцом В

CH_3O (I) CH_3O (II)

В настоящем сообщении описаны дальнейшие синтетические исследования в области структурных аналогов стероидных гормонов.

p-Метоксиацетофенон (III) при взаимодействии с параформом и солянокислым диметиламином с хорошим выходом превращается в хлоргидрат *p*-(β-диметиламинопропионил)анизола (IV) [2], который с дигидрорезорцином в присутствии щелочи дает трикетон (V). Попытки циклизации его с целью получения кислородсодержащего стероидного аналога (VI) не дали положительных результатов, так как при действии на трикетон (V) пятиокиси фосфора или серной кислоты не удается выделить каких-либо индивидуальных продуктов, а при обработке кипящим уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия образуется энолацетат (VII). При непродолжительном нагревании со щелочью последний подвергается омылению в исходный трикетон (V).

CH_3O (VI)

CH_3O–C_6H_4–$COCH_3$ (III) $\xrightarrow[(HCHO)_x]{(CH_3)_2NH \cdot HCl}$ CH_3O–C_6H_4–$COCH_2CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$ (IV)

CH_3O–C_6H_4–$COCH_2CH_2$– ; CH_3COO (VII) $\underset{OH', H_2O}{\overset{(CH_3CO)_2O}{\rightleftarrows}}$ CH_3O–C_6H_4–$COCH_2CH_2$– (V)

p-Метоксиацетофенон при реакции с ацетиленом по разработанному в нашей лаборатории методу [3] с количественным выходом образует ацетиленовый спирт (VIII), который при частичном гидрировании в присутствии Pd-катализатора превращается в виниловый спирт (IX). Дегидратация этого спирта в различных условиях (бисульфат калия, *p*-толуолсульфокислота, сернокислый магний) сопровождается значительной полимеризацией, и максимально достигнутый нами выход диена (X) составляет 35% от теорет. Этот диен легко вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом, а образующийся при этом аддукт (XI) под влиянием щелочи количественно омыляется в дикарбоновую кислоту (XII).

Вместо диена (X) в диеновые конденсации можно брать непосредственно виниловый спирт (IX), который подвергается дегидратации уже в условиях реакции. Так, например, при нагревании винилового спирта (IX) с малеиновым ангидридом и метакриловым эфиром в кипящем ксилоле образуются соответствующие аддукты (XI) и (XIII) с выходами 33 и 38%.

Так как при конденсации с малеиновым ангидридом кроме аддукта (XI) образуется также вышеупомянутая дикарбоновая кислота (XII), то общий выход этой реакции достигает 50% от теорет.

Бициклический эфир (XIII) при кипячении с водно-спиртовой щелочью переходит в кислоту (XIV), которая нами получена и другим методом. Конденсация 2-метоксибутадиена (XXII) с метакриловым эфиром и последующий гидролиз аддукта (XXI) приводят, как было ранее описано [4], к образованию метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XX). Последний при взаимодействии с магнийброманизилом и перегонке продукта реакции (XIX) в вакууме дает смесь вышеописанного бициклического эфира (XIII) и отвечающей ему кислоты (XIV), которая возникает, вероятно, в результате расщепления промежуточного σ-лактона (XVIII).

Кислота (XIV) при действии хлористого алюминия в кипящем ксилоле подвергается деметилированию с образованием бициклического фенола (XV), который можно рассматривать как аналог дойзинолевой кислоты (XVI), не содержащий кольца B. Следует отметить, что описанная в ли-

тературе [5] фенолкислота (XVII), полученная иным путем, обладает эстрогенным действием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение трикетона (V). Смесь 4,2 *г* хлоргидрата *p*-(β-диметиламинопропионил)анизола (IV) (т. пл. 180—181°) [2], 3 *г* дигидрорезорцина (т. пл. 104—105°) [6] и 1 *г* едкого кали в 20 *мл* воды нагревали на кипящей водяной бане в течение 1/2 *ч*. После охлаждения раствор обработали 2 *г* соды, профильтровали и подкислили концентрированной соляной кислотой по конго. Выпавшее масло при добавлении эфира закристаллизовалось. Получено 2,4 *г* (33%) трикетона (V) с т. пл. 119—120° (из водного метанола)

Найдено %: C 70,37; 70,23; H 6,51, 6,62
$C_{16}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 70,1; H 6,5

Взаимодействие трикетона (V) с уксусным ангидридом. 3 *г* вышеописанного трикетона (V), 0,03 *г* ацетата натрия и 24 *мл* уксусного ангидрида кипятили с обратным холодильником в течение 3 *ч*. После удаления уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида остаток обработали 1 *г* соды в 15 *мл* воды и экстрагировали хлороформом. Из хлороформенного экстракта получено 1,5 *г* (44%) энолацетата (VII) с т. кип. 228—231° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5620.

Найдено %: C 68,19; 68,36; H 6,34; 6,39
$C_{18}H_{20}O_5$. Вычислено %: C 68,3; H 6,3

Гидролиз энолацетата (VII). 1,5 *г* энолацетата (VII) и 0,4 *г* едкого кали в 10 *мл* воды перемешивали при 60—70° до растворения масла (≈45 *мин*). При подкислении охлажденного раствора соляной кислотой выпало 0,9 *г* (69%) трикетона (V) с т. пл. 119—120°.

Метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинол (IX). 30 *г* метил-*p*-метоксифенилэтинилкарбинола (VIII) (т. пл. 35°) [3] в растворе 50 *мл* сухого диоксана гидрировались в присутствии Pd-катализатора, нанесенного на углекислом кальции (5% Pd). Когда поглотилось 4025 *мл* водорода (18°, 755 *мм*), что отвечает одному молю, ацетиленовая проба стала отрицательной, и гидрирование было прервано. Получено 22 *г* (70%) метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинола (IX) с т. кип. 109—110° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5393; d_4^{20} 1,056; найдено *MR* 52,82; вычислено *MR* 52,1.

Найдено %: C 74,16; 74,10; H 7,99; 8,07
$C_{11}H_{14}H_2$. Вычислено %: C 74,20; H 7,89

2-*p*-Метоксифенилбутадиен (X). Смесь 5 *г* метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинола (IX) и 5 *мг* бисульфата калия нагревалась в вакууме 3 *мм* при температуре бани 100° в атмосфере азота. Продукт высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме в атмосфере азота. Получено 1,5 *г* (35%) 2-*p*-метоксифенилбутадиена (X) с т. кип. 80° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5554; d_4^{20} 0,934

Найдено %: C 82,20; 81,97; H 7,63; 7,69
$C_{11}H_{12}O$. Вычислено %: C 82,45; H 7,50

Конденсация 2-*p*-метоксифенилбутадиена с малеиновым ангидридом. 1. Смесь 1,7 *г* 2-*p*-метоксифенилбутадиена (X) и 1 *г* малеинового ангидрида в 6 *мл* сухого бензола кипятили с обратным холодильником в течение 1 *ч*. После удаления растворителя получено 2,5 *г* (95%) аддукта (XI) с т. пл. 124—125° (из смеси бензола и гептана)

Найдено %: C 70,17; 69,93; H 5,69; 5,59
$C_{15}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 69,99; H 5,45

2. Раствор 1,6 *г* метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинола (IX) и 0,8 *г* малеинового ангидрида в 16 *мл* ксилола кипятили с обратным холодиль-

ником в течение $^1/_2$ *ч*. После удаления ксилола остаток обработали 3 *г* соды в 20 *мл* воды, водный раствор профильтровали и подкислили разбавленной (1 : 1) соляной кислотой по конго. Выпало 0,4 г дикарбоновой кислоты (XII) с т. пл. 208—210° (из водного метанола)

Найден эквивалент титрования: 140
$C_{15}H_{16}O_5$. Вычислен эквивалент титрования: 138

Найдено %: C 65,11; 65,14; H 5,93; 5,91
$C_{15}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 65,22; H 5,88

Нейтральный продукт после перекристаллизации из смеси бензола и гептана дал 0,8 *г* вышеописанного аддукта (XI) с т. пл. 124—125°. Превращение аддукта (XI) в дикарбоновую кислоту (XII) осуществляется с количественным выходом при кратковременном нагревании с разбавленной щелочью.

Получение метилового эфира 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII). 2,2 *г* метил-*p*- метоксифенилвинилкарбинола (IX) и 3 *г* метилового эфира метакриловой кислоты в 15 *мл* ксилола кипятили с обратным холодильником в течение 4 *ч*. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 1,2 *г* (37%) метилового эфира 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII) с т. кип. 158—166° (1 *мм*); n^{0} 1,5549

Найдено %: C 73,54; 73,48; H 7,35; 7,46
$C_{16}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 73,8; H 7,7

Омыление метилового эфира 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII). 1 *г* метилового эфира 1-метил-2-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII) и 0,5 *г* едкого натра в 10 *мл* 50%-ного водного спирта кипятили с обратным холодильником в течение 4 *ч*. После охлаждения смесь разбавили 10 *мл* воды и подкислили концентрированной соляной кислотой. Выпало 0,5 *г* (53%) 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIV) с т. пл. 132—133° (из гептана)

Найден эквивалент титрования: 245
$C_{15}H_{18}O_3$. Вычислен эквивалент титрования: 246

Найдено %: C 73,40; 73,05; H 7,29; 7,30
$C_{15}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 73,15; H 7,31

Взаимодействие магнийброманизила с метиловым эфиром 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XX). К 4,4 *г* метилового эфира 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XX) [т. кип. 115—117° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4618] [4] в 30 *мл* эфира, по каплям, при перемешивании и охлаждении льдом добавили реактив Гриньяра, приготовленный из 7 *г* *p*-броманизола и 0,8 *г* магния в 50 *мл* эфира. После одночасового стояния при комнатной температуре смесь разложили льдом и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Эфирный слой промыли раствором соды, упарили и остаток перегнали в вакууме. Получено 1,6 *г* метилового эфира 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIII) с т. кип. 159—164° (1 *мм*) и 1,7 *г* кислоты (XIV) с т. кип. 185—200° (1 *мм*) и т. пл. 132—133° (из гептана).

Деметилирование 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIV). 0,4 *г* 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIV) и 1 *г* хлористого алюминия в 5 *мл* ксилола кипятили с обратным холодильником в течение 5 *мин*. После охлаждения смесь обработали льдом и разбавленной соляной кислотой. Выпавший осадок растворили в содовом растворе, который после кипячения с активированным углем подкислили разбавленной соляной кислотой. Выпало 0,12 *г*

(33%) 1-метил-4-(р-оксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XV) с т. пл. 167—168 (из воды)

Найдено %: С 72,35; 72,17; Н 6,74; 6,78
$C_{14}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 72,4; Н 6,8

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии хлоргидрата *p*-(β-диметиламинопропионил)анизола (IV) с дигидрорезорцином под влиянием щелочи образуется бициклический трикетон (V), который с кипящим уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия дает соответствующий энолацетат (VII).

2. Показано, что 2-*p*-метоксифенилбутадиен (X) легко вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом и метакриловым эфиром с образованием нормальных аддуктов (XI) и (XIII). В этих реакциях вместо (X) оказалось возможным использовать непосредственно метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинол (IX), который в условиях опыта легко подвергается дегидратации.

3. При взаимодействии магнийброманизила с метиловым эфиром 1-метил-4-кетоциклогексан-1-карбоновой кислоты (XX) образуется смесь 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIV) и отвечающего ей эфира (XIII), идентичных соответствующим продуктам, полученным путем диеновой конденсации 2-*p*-метоксифенилбутадиена (X) и метакрилового эфира.

4. При диметилировании 1-метил-4-(*p*-метоксифенил)-4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIV) посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле получен бициклический фенол (XV), который представляет интерес для испытаний эстрогенной активности.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 569.
2. C. Mannich, D. Lammering, Ber. 55, 3518 (1922).
3. И. Н. Назаров и В. Ф. Рябченко, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1370.
4. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 703.
5. F. C. Novello, M. E. Christy, I. M. Sprague, J. Amer. Chem. Sos. 76, 738 (1954).
6. R. B. Thompson, Org. Syntheses 27, 21 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

И. Н. НАЗАРОВ и А. А. АХРЕМ

α-КЕТООКИСИ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 7. О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ В РЯДУ α-КЕТОДИОКИСЕЙ

В предыдущем сообщении [1] было показано, что алифатические дивинилкетоны гладко окисляются щелочной перекисью водорода в соответствующие α-кетодиокиси:

$$>C=CH-CO-CH=C< \xrightarrow[NaOH]{2H_2O_2} >\overset{O}{C-CH}-CO-\overset{O}{CH-C}<$$

При этом в случае несимметрично замещенных дивинилкетонов α-кетодиокиси могут образоваться в виде геометрических цис-транс-изомеров.

Вейтц и Шеффер [2] впервые высказали предположение, что полученная ими диокись терефталиденацетофенона (I) может существовать в виде трех геометрических изомеров: цис-цис-, цис-транс- и транс-транс-, хотя ни один из этих изомеров не был ими выделен в индивидуальном виде

$$C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{O}{CH-CH}-C_6H_4-\overset{O}{CH-CH}-CO-C_6H_5$$

(I)

Несколько ранее Бодфорс [3] при конденсации окиси *m*-нитробензоилэтилена с ω-бромацетофеноном выделил две изомерные кетодиокиси (II) с т. пл. 170 и 207°, хотя другие представители кетодиокисей этого ряда были получены лишь в одной форме

$$C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{O}{CH-\underset{C_6H_5}{C}}\cdot \overset{O}{CH-CH}\cdot C_6H_4NO_2$$

(II)

Помимо геометрической изомерии в этом случае автор допускал еще возможность физической изомерии, так называемой монотропии. Этими примерами исчерпываются литературные данные о цис-транс-изомерии в ряду α-кетодиокисей. Сравнительно мало изучена также и стереохимия реакции окисления α, β-непредельных кетонов щелочной перекисью водорода. Лутц [4] недавно показал, что при окислении изомерных халконов щелочной перекисью водорода образуются соответствующие α-кетоокиси только транс-конфигурации. Однако известно также, что родственный халконам дипнон (III) дает в тех же условиях две изомерные α-кетоокиси с т. пл. 94 и 164° [5]

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow[NaOH]{H_2O_2} \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\overset{O}{C-CH}\cdot CO\cdot C_6H_5$$

(III)

Как показали Кромвел и Сеттерквист [6], полученные ранее Бодфорсом [7] α и β-формы окиси о-нитробензальацетофенона с т. пл. 111 и 175° представляют собой геометрические изомеры и они [6] синтезировали α-форму кетоокиси Бодфорса (т. пл. 111°) окислением о-нитрохалкона щелочной перекисью водорода:

$$o\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}CH=CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \xrightarrow[NaOH]{H_2O_2} o\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}\overset{O}{\widehat{CH-CH}}\cdot CO\cdot C_6H_5$$

т. пл. 111—112°

Изомеризацию α-формы в β-форму под влиянием этилата натрия, которую впервые наблюдал еще Бодфорс [3], указанные авторы [6] объясняют следующей схемой:

$$\underset{\text{транс-(α)-форма}}{\overset{H\quad\ \ C(=O)-Ar'}{\underset{Ar\quad O\quad H}{C-C}}} \underset{\longleftarrow}{\overset{\overset{\ominus}{OCH_3}}{\longrightarrow}} \overset{H\quad\ \ O^{\ominus}-C=\ -Ar'}{\underset{\underset{+\ CH_3OH}{Ar\quad O}}{C-C}} \underset{\longrightarrow}{\overset{\overset{\ominus}{OCH_3}}{\longleftarrow}} \underset{\text{цис-(β)-форма}}{\overset{H\qquad\quad H}{\underset{Ar\quad O\quad CO\cdot Ar'}{C-C}}}$$

Мы изучили реакцию окисления щелочной перекисью водорода дибензальацетона (IV) с т. пл. 112—113°, полученного щелочной конденсацией бензальдегида с ацетоном [8] и имеющего, повидимому, транс-транс-конфигурацию, по аналогии с бензальацетоном и бензальацетофеноном, для которых транс-конфигурация строго доказана [4].

При окислении дибензальацетона (IV) щелочной перекисью водорода в диоксане нами получена с количественным выходом кристаллическая α-кетодиокись (V) в виде смеси геометрических изомеров, из которой дробной кристаллизацией были выделены два индивидуальных изомера с т. пл. 99 и 119°:

$$\underset{(IV)}{C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO\cdot CH=CH\cdot C_6H_5} \xrightarrow[NaOH]{2H_2O_2} \underset{(V)}{C_6H_5\cdot\overset{O}{\widehat{CH-CH}}\cdot CO\cdot\overset{O}{\widehat{CH-CH}}\cdot C_6H_5}$$

Кроме того, получено значительное количество промежуточной фракции с т. пл. 86—110°, которую не удалось далее разделить на индивидуальные изомеры. Следует отметить, что Вейтцу и Шefферу [2] при попытке окисления дибензальацетона (IV) щелочной перекисью водорода вообще не удалось выделить кетодиокиси (V).

Полученный нами результат свидетельствует о том, что при окислении дибензальацетона (IV) щелочной перекисью водорода в диоксане, повидимому, имеет место обращение геометрической конфигурации, так как при этом образуются по меньшей мере два изомера α-кетодиокиси (V), что вполне согласуется с ионным механизмом этой реакции [9].

При окислении щелочной перекисью водорода пропенил-Δ^1-циклогексенилкетона (VI) образуется с выходом ~ 70% кетодиокись (VII), существующая, повидимому, также в двух геометрических формах (жидкой и кристаллической):

$$\underset{(VI)}{\Delta^1\text{-}C_6H_9\text{—}CO-CH=CH-CH_3} \xrightarrow[NaOH]{2H_2O_2} \underset{(VII)}{C_6H_9O\text{—}CO-\overset{O}{\widehat{CH-CH}}-CH_3}$$

Гидролиз кристаллической кетодиокиси (VII) кипячением с водой приводит к образованию кристаллического диоксихроманона (VIII), а гидролиз жидкой диокиси (VI) дает хроманон (VIII) в виде вязкого трудно кристаллизующегося сиропа:

CO—CH—CH·CH$_3$ (O) → HO, O, —OH, —CH$_3$, O

(VII) (VIII)

При окислении метоксикетона (IX) щелочной перекисью водорода получена с высоким выходом кетоокись (X):

CO·CH$_2$·CH·CH$_3$ OCH$_3$ (IX) $\xrightarrow[NaOH]{H_2O_2}$ CO·CH$_2$·CH·CH$_3$ O OCH$_3$ (X)

Следует отметить, что скорость окисления диенона (VI) щелочной перекисью водорода заметно больше скорости окисления метоксикетона (IX).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Кетоокись (V)

В трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную механической мешалкой, термометром и двумя капельными воронками, вносили раствор 105 *г* дибензальацетона (IV) (т. пл. 109—110°) в 1200 *мл* диоксана и при непрерывном размешивании и охлаждении ледяной водой из капельных воронок приливали одновременно в течение 5 *мин* 200 *мл* 18% перекиси водорода и 40 *мл* 4 *N* водного раствора едкого натра. Реакция окисления сопровождалась незначительным разогреванием реакционной массы. Температура последней поддерживалась охлаждением не выше 20°. Через час после начала реакции вся перекись водорода вступила в реакцию. Раствор нейтрализован 10%-ной серной кислотой (100 *мл*); разбавлен водой вдвое; выпавший кристаллический продукт отфильтрован, промыт на фильтре этанолом и перекристаллизован из диоксана. При этом получено 95 *г* бесцветных кристаллов с т. пл. 110—118°.

Многократной дробной кристаллизацией этих кристаллов из петролейного эфира (т. кип. 80—100°) получено: а) 18 *г* высокоплавкого изомера кетодиокиси (V) в виде серебристых глянцевитых листочков с т. пл. 119—119,5°.

Найдено %: C 76,60; 76,62; H 5,19; 5,28
$C_{17}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 76,69; H 5,26
Найдено: *M* 206; 211 (в бензоле)
$C_{17}H_{14}O_3$. Вычислено: *M* 266

2,4-Динитрофенилгидразон не удается перекристаллизовать, так как при нагревании спиртового раствора он осмоляется.

б) 5 *г* низкоплавкого изомера кетодиокиси (V) в виде блестящих игл с т. пл. 99,5°.

Найдено %: C 76,31; 76,59; H 5,32; 5,28
$C_{17}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 76,69; H 5,26

Кроме того, получена промежуточная фракция смеси изомеров диокиси (V) в количестве 70 *г* с т. пл. 86—100°

Найдено %: C 77,11; 77,10; H 5,44; 5,33
$C_{17}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 76,69; H 5,26

Проба смешения индивидуальных изомеров плавится при 84—96°.

α-Кетодиокись (VII)

К раствору 250 *мл* 24%-ной перекиси водорода в 750 *мл* диоксана при энергичном размешивании и охлаждении (лед + соль) прилито в течение 2 *ч* одновременно из двух капельных воронок 104 *г* диенона (VI), [т. кип. 80°, при 1,5 *мм*; n_D^{24} 1,5100] [10] и 50 *мл* 8 *N* водного раствора едкого натра. Реакция окисления продолжалась ~ $5^1/_2$ *ч* и сопровождалась тепловым эффектом. В конце окисления в реакционной смеси присутствовало 15 *г* перекиси водорода при введенном избытке ~ 13 *г*. Раствор нейтрализован 10%-ной серной кислотой (130 *мл*), перекись водорода разложена двуокисью марганца, а выпавший осадок сульфата натрия отфильтрован. Главная часть диоксана отогнана в вакууме (~100 *мл*) до расслоения жидкости.

Продукт экстрагирован эфиром, высушен безводным сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Получено 60 *г* диокиси (VII) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 105—107° (2,5 *мм*), из которой многократным вымораживанием было выделено 12 *г* кристаллического изомера кетодиокиси (VII) с т. пл. 54,5° (из петр. эфира)

Найдено %: C 65,99; 65,83; H 7,93; 7,86
$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 65,93; H 7,69

Повторными фракционными разгонками жидкой фракции получено 35 *г* жидкой диокиси (VII) с т. кип. 105° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,1281; найдено *MR* 46,18; вычислено *MR* 46,48

Найдено %: C 65,74; 65,77; H 7,83; 7,81
$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 65,93; H 7,69

Гидролиз кетодиокиси (VII)

а) 5 *г* кетодиокиси (VII) (т. пл. 54,5°) и 100 *мл* воды кипятили в течение 15 *ч* до полного растворения. Полученный раствор упарен в вакууме, остаток густого сиропа растворен в сухом хлороформе, при этом выделено 3,7 *г* кристаллов диоксихроманона (VIII), который после трех перекристаллизаций из эфира плавился при 81—82°.

Найдено %: C 60,22; 60,19; H 8,17; 8,20
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,00; H 8,00

б) Гидролиз жидкой кетодиокиси (VII) 20 *г* кетодиокиси (VII) [т. кип. 105—107° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4840] и 200 *мл* воды, содержащей 5 *мл* концентрированной соляной кислоты, нагревали в течение $2^1/_2$ *ч* на кипящей водяной бане. После охлаждения реакционной массы на дно колбы осело ~ 5 *г* густого сиропа. Продукт экстрагирован эфиром, высушен безводным сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Получено ~ 13 *г* диоксихроманона (VIII) в виде густого почти бесцветного сиропа с т. кип. 105—106° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5060, постепенно застывающего в пасту, перекристаллизовать который не удалось.

Кетоокись (X)

К раствору 45,5 *г* метоксикетона (IX) [т. кип. 100—103° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4880] [10] в 350 *мл* метанола, охлажденному до — 7° (лед + соль), приливали при непрерывном размешивании 50 *мл* 24%-ного пергидроля и 15 *мл* 4 *N* водного раствора едкого натра. Реакция окисления проходила со слабым тепловым эффектом. Через $2^1/_2$ *ч* от начала реакции в реакционной смеси присутствовало 4 *г* перекиси водорода (введенный избыток ~ 3,5 *г*). Продукты реакции выделялись обычным образом. В результате двукратной разгонки в вакууме получено ~ 30 *г* кетоокиси (X), представ-

ляющей собой бесцветную жидкость с т. кип. 90° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 1,0314; найдено *MR* 53,75; вычислено *MR* 53,29

Найдено %: C 68,56; 68,71; H 9,41; 9,19
$C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,67; H 9,09

Завышенное количество углерода объясняется, повидимому, примесью исходного метоксикетона, хотя повторное окисление анализированной фракции не изменило результатов анализа.

ВЫВОДЫ

1. При окислении щелочной перекисью водорода дибензальацетона (IV) и пропенилциклогексенилкетона (VI) выделены по два геометрических изомера соответствующих α-кетодиокисей.

2. Высказано предположение, что реакция окисления щелочной перекисью водорода сопровождается обращением конфигурации исходного α, β-непредельного кетона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 621.
2. E. Weitz, A. Scheffer, Ber. **54**, 2327 (1921).
3. S. Bodfors, Ber. **49**, 2795 (1916).
4. R. Lutz, R. Jordan, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4090 (1950) R. Lutz и др., J. Am. Chem. Soc. **75**, 5990 (1953); **72**, 4300 (1950).
5. H. Wasserman и др., J. Am. Chem. Soc. **75**, 96 (1953); **77**, 590 (1955).
6. N. Cromwell, R. Setterquist, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2752 (1954).
7. S. Bodfors, Ber. **51**, 192 (1918).
8. Синтезы органических препаратов, т. 2, М., 1950, стр. 179.
9. C. Bunton, G. Minkoff, J. Chem. Soc. **1949**, 665.
10. И. Н. Назаров и Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 633; И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и И. Г. Тищенко, ЖОХ **25**, 708 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

И. Н. НАЗАРОВ и В. Ф. КУЧЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 15. КОНДЕНСАЦИЯ 2-МЕТОКСИБУТАДИЕНА С МАЛЕИНОВЫМ И ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДАМИ И МЕТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ФУМАРОВОЙ И МЕЗАКОНОВОЙ КИСЛОТ

Характерной особенностью 2-алкоксибутадиенов является их способность давать в результате диеновой конденсации и омыления образующихся аддуктов замещенные циклические кетоны, многие из которых являются трудно доступными. Благодаря этому 2-алкоксибутадиены неоднократно использовались в диеновых кондесациях и в литературе описаны их реакции с акролеином [1, 2], кротоновым альдегидом [3], метилвинилкетоном [3], акрилонитрилом [4], малеиновым и цитроконовым ангидридами [5], эфирами малеиновой и фумаровой кислот [7], *p*-бензохиноном [8, 9].

Работами нашей лаборатории [10] было показано, что 2-метоксибутадиен способен вступать в конденсацию также и с α, β-непредельными циклическими кетонами, образуя соответствующие бициклические кетоны, главным образом пара-строения:

CH_3O CO CO CH_3O CO O CH_3O CO O CO

Нам казалось интересным использовать 2-метоксибутадиен для конденсации с ангидридами и эфирами некоторых непредельных цис- и транс-дикарбоновых кислот с целью получения простейших стереоизмерных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот, содержащих кетогруппу в цикле.

В соответствии с литературными данными [5, 6] 2-метоксибутадиен легко реагирует с малеиновым ангидридом, давая при кипячении в бензоле с выходом ~ 65% цис-метоксиангидрид (I), омыляющийся 3%-ной соляной кислотой в цис-кетоциклогександикарбоновую кислоту (II), идентичную с полученной ранее [11]. Кетокислота (II) с диазометаном дает жидкий цис-кетодиэфир (III), семикарбазон которого оказался отличным от полученного Петровым и Соповым [7] и плавился при 186—187°. При

перегонке цис-кетокислоты (II) в вакууме образуется соответствующий цис-кетоангидрид (IV), однако его получение путем кипячения с хлористым ацетилом сопровождается образованием изомерных продуктов лактонного характера, выделить которые в индивидуальном состоянии не удалось.

(I) —3%-ная HCl→ (II) т. пл. 168° —CH_2N_2→ (III)

(II) —210°→ (IV) т. пл. 128°

(V) —10%-ный KOH→ (VI) т. пл. 205°

(VI) —CH_2N_2→ (VII) т. пл. 56°

(VI) —CH_3COCl→ (VIII) т. пл. 156° —210°→ (IV)

Значительно лучше идет конденсация 2-метоксибутадиена с метиловым эфиром фумаровой кислоты и при нагревании компонентов при 230° в течение 3 ч с выходом ~50% получается транс-метоксидиэфир (V) [7]. Омыление транс-метоксидиэфира (V) 10%-ным раствором едкого кали дает транс-кетокислоту (VI) с т. пл. 204—205°, при обработке которой диазометаном получен транс-кетодиэфир (VII), образующий семикарбазон с т. пл. 179—180°.

Полученная нами транс-кислота (V) имеет на 15° более высокую температуру плавления по сравнению с литературными данными [7]. Транс-кетокислота (VI), в отличие от цис-изомера (II), при кипячении с хлористым ацетилом легко дает транс-кетоангидрид (VIII), который при нагревании нацело изомеризуется в устойчивый цис-кетоангидрид (IV).

Нагревание 2-метоксибутадиена с цитраконовым ангидридом в течение 6 ч при 100° дает с хорошим выходом цис-метоксиангидрид (IX), который может содержать также небольшое количество мета-изомера (X). Однако при омылении аддукта 2-метоксибутадиена с цитраконовым ангидридом 3%-ной соляной кислотой была выделена только одна индивидуальная цис-кетокислота (XI) с т. пл. 143°, имеющая пара-расположение карбонильной и метильной групп, которой ранее [8] произвольно была приписана мета-структура.

Ошибочность этого вывода была доказана нами путем изучения превращений цис-кетокислоты (XI) и конденсацией 2-метоксибутадиена с мезаконовым эфиром. Оказалось, что при кипячении с хлористым ацетилом цис-кетокислота (XI) легко дает цис-кетоангидрид (XII), а при действии диазометана образует цис-кетодиэфир (XIII), охарактеризованный в виде семикарбазона с т. пл. 182°.

Изомерный транс-кетодиэфир (XV), дающий семикарбазон с т. пл. 202°, был получен путем омыления соляной кислотой аддукта (XIV), образующегося с хорошим выходом при конденсации 2-метоксибутадиена с мезаконовым эфиром (240° в течение 4 ч).

Транс-кетодиэфир (XV) при омылении 20%-ным раствором едкого кали также дает только одну индивидуальную транс-кетокислоту (XVI)

(IX) —3%-ная HCl→ (XI) т. пл. 143°; (X)
(XI) —CH_2N_2→ (XIII); (XI) —CH_3COCl→ (XII) т. пл. 146°
(XIV) —3%-ная HCl→ (XV) —20%-ный KOH→ (XVI) т. пл. 178° —210°→ (XII)

с т. пл. 178°. Эта кислота при нагревании в вакууме с хорошим выходом изомеризуется в цис-кетоангидрид (XII), чем было доказано пространственное различие изомерных кето-кислот (XI) и (XVI). Структура этих стереоизомеров, как 1-метил-4- кетоциклогексан-1, 2-дикарбоновых кислот, следует из того, что семикарбазон, полученный из этилового эфира транс-кетокислоты (XVI), совпал по температуре плавления с описанным ранее [12] и резко отличался от известного семикарбазона диэтилового эфира транс-1-метил-5-кетоциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты [13].

Эти данные показывают, что конденсация 2-метоксибутадиена с цитраконовым ангидридом и мезаконовым эфиром дает аддукты преимущественно пара-строения, так же как и вслучае диеновых реакций различных 2-замещенных диенов с несимметричными диенофилами [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 2-метоксибутадиена с малеиновым ангидридом

К раствору 20 *г* свежеперегнанного малеинового ангидрида в 100 *мл* сухого бензола прибавляли 15 *мл* 2-метоксибутадиена [10], смесь оставляли на 2 дня при комнатной температуре, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 5 *ч*. Раствор декантировали от выделившегося полимера, бензол отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 24 *г* цис-метоксиангидрида (I) с т. кип. 130—132° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5070; выход 64%.

Найдено %: С 59,59; 59,49; Н 5,68; 5,89
$C_9H_{10}O_4$. Вычислено %: С 59,34; Н 5,53

Цис-кетодиэфир (III). Смесь 10 *г* цис-метоксиангидрида (I) и 30 *мл* 30%-ной соляной кислоты кипятили в течение 1,5 *ч* и воду отгоняли в вакууме до малого объема. Продукт постепенно закристаллизовался при стоянии. Осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством холодной воды и при этом получили 6,2 *г* цис-кетодикарбоновой кислоты (II) с т. пл. 160—163°. Из водного маточного раствора после упаривания получено еще 2 *г* этой же кислоты с т. пл. 160—162°. Кристаллизация из воды дает чистую цис-кетокислоту (II) с т. пл. 167—168°, что соответствует литературным данным [7, 11].

Из 5 *г* цис-кетокислоты (II) после обработки эфирным раствором диазо-

метана и перегонки в вакууме получено 4,7 *г* цис-кетодиэфира (III) с т. кип. 130—131° (1,5 *мм*); n^{20}_D 1,4740.

Найдено %: C 56,24; 56,27; H 6,55; 6,61
$C_{10}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 56,06; H 6,59

Полученный обычным путем семикарбазон из цис-кетоэфира (III) имеет после кристаллизации из метанола постоянную т. пл. 186—187°. Петров и Сопов приводят для этого семикарбазона т. пл. 138—139° [7].

Найдено %: N 15,25; 15,24
$C_{11}H_{17}O_5N_3$. Вычислено %: N 15,50

Восстановление цис-кетоэфира (III), по Клемменсену, дает с хорошим выходом известную цис-циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту с т. пл. 191—192°, не дающую депрессии с заведомым образцом.

Цис-кетоангидрид (IV). 2 *г* цис-кетодикарбоновой кислоты (II) нагревали в вакууме при 210° в течение 15 *мин* и затем перегоняли при 2 *мм*. Полученный густой продукт (1,3 *г*) закристаллизовался при обработке бензолом и после кристаллизации из бензола выделено 1,1 *г* цис-кетоангидрида (IV) с постоянной т. пл. 127—128°.

Найдено %: C 57,27; 57,09; H 5,17; 5,06
$C_8H_8O_4$. Вычислено %: C 57,14; H 4,80

Конденсация 2-метоксибутадиена с метиловым эфиром фумаровой кислоты

Смесь 18 *г* метилфумарата, 30 *г* 2-метоксибутадиена (трехкратный избыток) и 100 *мл* сухого бензола нагревали при 230—235° в течение 3 *ч*. Фракционированной перегонкой в вакууме выделено 23 *г* аддукта (выход 80%) с т. кип. 120—125° (2 *мм*). После повторной перегонки в вакууме получено 20,8 *г* транс-метоксидиэфира (V) с т. кип. 112—113° (1 *мм*), n^{20}_D 1,4780, который закристаллизовался при стоянии и плавился при 65—66°, что соответствует литературным данным [7].

Транс-кетокислота (VI). Смесь 6 *г* транс-метоксидиэфира (V) и 50 *мл* 10%-ного раствора едкого кали кипятили 1,5 *ч* до полного растворения, фильтровали с углем, подкисляли соляной кислотой и раствор упаривали досуха в вакууме. Остаток обрабатывали ацетоном и ацетоновый раствор упаривали до малого объема. При стоянии в течение нескольких дней выделилось 2,7 *г* транс-кетокислоты (VI) с т. пл. 196—198°, которая после кристаллизации из небольшого объема воды имеет т. пл. 204—205°. По данным Петрова и Сопова ([7], транс-кетокислота (VI) плавится при 188—190°.

Найдено %: C 51,83; 51,84; H 5,52; 5,38
$C_8H_{10}O_5$. Вычислено %: C 51,61; H 5,41

Транс-кетодиэфир (VII). 2,3 *г* транс-кетокислоты (VI) обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли и остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. Получено 2,3 *г* транс-кетодиэфира (VII) с т. пл. 53—55°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром плавился при 55—56°, что соответствует литературным данным [7]. Полученный из него обычным путем семикарбазон после кристаллизации из метанола имеет т. пл. 179—180°. При восстановлении транс-кетодиэфира (VII) по Клемменсену получена известная транс-циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота с т. пл. 218—220°.

Транс-ангидрид (VIII). Смесь 3 *г* транс-кетокислоты (VI) и 25 *мл* хлористого ацетона кипятили 4 *ч* до полного растворения и хлористый ацетил отгоняли. Остаток постепенно закристаллизовался при стоянии с бензолсм. Получено 1,7 *г* транс-ангидрида (VIII) с т. пл. 151—153°, который после кристаллизации из бензола плавился при 155—156°.

Найдено %: C 57,12; 57,06; H 4,82; 4,73
$C_8H_8O_4$. Вычислено %: C 57,14; H 4,80

Термическая изомеризация транс-кетокислоты (VI)

2 *г* транс-кетокислоты (VI) нагревали при 210° в течение 15 *мин* и перегоняли в вакууме. После кристаллизации из бензола выделено 1,1 *г* цис-кетоангидрида (IV) с т. пл. 125—127°, не дающего депрессии с описанным выше образцом.

Конденсация 2-метоксибутадиена с цитраконовым ангидридом

Смесь 11 *г* цитраконового ангидрида, 13,2 *г* 2-метоксибутадиена и 50 *мл* бензола нагревали в ампуле при 100° в течение 6 *ч*. После фракционной перегонки в вакууме получено 14 *г* аддукта (IX) с т. кип. 135—142° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4930. Повторной перегонкой с дефлегматором выделено 11 *г* цис-метоксиангидрида (IX) с т. кип. 133—135° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4945.

Найдено %: C 61,38; 61,46; H 6,42; 6,33
$C_{10}H_{12}O_4$. Вычислено %: C 61,25; H 6,27;

Цис-1-метил-4-кетоциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XI)

Смесь 10 *г* цис-метоксиангидрида (IX) и 20 *мл* 3%-ного раствора соляной кислоты кипятили в течение 2 *ч*. Воду отгоняли в вакууме, остаток растворяли в бензоле, сушили сульфатом натрия и бензол упаривали до малого объема. При стоянии в течение нескольких дней выделялось 6,5 *г* кристаллической цис-кетокислоты (XI) с т. пл. 132—136°, которая после кристаллизации из смеси бензола с эфиром имела т. пл. 142—143°

Найдено %: C 53,86; 53,88; H 6,13; 5,97
$C_9H_{12}O_5$. Вычислено %: C 53,99; H 6,04

Цис-кетоангидрид (XII). Смесь 0,5 *г* цис-кетокислоты (XI) и 5 *мл* хлористого ацетила кипятили до полного растворения и летучие продукты отгоняли в вакууме. Остаток обрабатывали петролейным эфиром; при этом получено 0,3 *г* цис-кетоангидрида (XII) с т. пл. 135—140°, который после кристаллизации из бензола имеет постоянную т. пл. 145—146°

Найдено %: C 59,42; 59,10; H 5,80; 5,86
$C_9H_{10}O_4$. Вычислено %: C 59,33; H 5,55

Цис-кетодиэфир (XIII). Суспензия 4,5 *г* цис-кетокислоты (XI) в эфире обработана небольшим избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира жидкий продукт перегнан в вакууме и получено 4,3 *г* цис-кетодиэфира (XIII) в виде густой жидкости с т. кип. 149—150° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4730

Найдено %: C 57,72; 57,50; H 6,78; 7,03
$C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 57,88; H 7,06

Полученный обычным путем семикарбазон после кристаллизации из метанола имеет т. пл. 162—164°

Найдено %: N 14,91; 14,92
$C_{12}H_{19}O_5N_3$. Вычислено %: N 14,77

Восстановление цис-кетодиэфира (XIII) по Клемменсену дает с хорошим выходом цис-1-метилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту с т. пл. 156—157°, не давшую депрессии с известным образцом.

Конденсация 2-метоксибутадиена с метиловым эфиром мезаконовой кислоты

Раствор 10 *г* мезаконового эфира и 16 *г* 2-метоксибутадиена (трехкратный избыток) в 30 *мл* сухого бензола нагревали в стальной ампуле при 235—240° в течение 4 *ч*. Бензол отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 9,9 *г* аддукта с т. кип. 125—135° (4 *мм*). После повторной пере-

гонки с дефлегматором выделено 8,2 *г* транс-метоксидиэфира (XIV) с т. кип. 124—126° (3 *мм*); n_D^{2} 1,4780

Найдено %: C 59,84; 59,87; H 7,57; 7,70
$C_{12}H_{18}O_5$. Вычислено %: C 59,60; H 7,49

Транс-кетодиэфир (XV). Смесь 6 *г* транс-метоксидиэфира (XIV) и 25 *мл* 3%-ной соляной кислоты перемешивали при 40° в течение 3 *ч*, воду отгоняли в вакууме, остаток тщательно экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали небольшим количеством холодной воды и сушили сульфатом натрия. После перегонки в вакууме получено 4,4 *г* транс-кетодиэфира (XV) с т. кип. 145—146° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4720

Найдено %: C 57,67; 57,96; H 7,00; 7,12
$C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 57,88; H 7,06

Полученный из транс-кетодиэфира (XV) семикарбазон плавился после кристаллизации из 70%-ного метанола при 200—201°

Найдено %: N 14,53; 14,64
$C_{12}H_{19}O_5N_3$. Вычислено %: N 14,77

Восстановление транс-кетодиэфира (XV) по Клемменсену дает чистую транс-1-метилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту, не дающую депрессии с известным образцом.

Транс-1-метил-4-кетоциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XVI)

Смесь 3 *г* транс-кетодиэфира (XV) и 20 *мл* 20%-ного раствора едкого кали кипятили в течение 3 *ч*, фильтровали с углем, подкисляли соляной кислотой и воду отгоняли досуха в вакууме. Остаток тщательно экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия, эфир отгоняли до малого объема и разбавляли небольшим количеством петролейного эфира. После стояния в течение нескольких дней получено 1,15 *г* кристаллов с т. пл. 158—165°. Из маточного раствора при стоянии выделено еще 0,4 *г* кристаллов с т. пл. 150—160°. После двукратной кристаллизации из воды получено 1,1 *г* транс-кетокислоты (XVI) с т. пл. 176—178°

Найдено %: C 53,92; 53,88; H 5,96; 5,94
$C_9H_{12}O_5$. Вычислено %: C 53,99; H 6,04

При кипячении с этиловым спиртом в растворе бензола, в присутствии небольшого количества серной кислоты, из транс-кетокислоты (XVI) получен ее диэтиловый эфир с т. кип. 130—132° (2 *мм*), семикарбазон которого плавится при 141—142°, что соответствует литературным данным [12]. Семикарбазон изомерного диэтилового эфира транс-1-метил-5-кетоциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты имеет т. пл. 158° [13].

Термическая изомеризация транс-кетокислоты (XVI)

0,5 *г* транс-кетокислоты (XVI) нагревали в вакууме при 210° в течение 20 *мин*. После кристаллизации из бензола выделено 0,3 *г* цис-кетоангидрида (XII) с т. пл. 144—145°, не дающего депрессии с полученным выше образцом.

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация 2-метоксибутадиена с малеиновым и цитраконовым ангидридами, а также эфирами фумаровой и мезаконовой кислот. Описаны соответствующие цис- и транс-4-кетоциклогексан-1,2-дикарбоновые кислоты, их ангидриды и метиловые эфиры.

2. Показано, что при конденсации 2-метоксибутадиена с цитраконовым ангидридом и мезаконовым эфиром образуются преимущественно аддукты пара-строения, которые охарактеризованы их производными.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Петров, ЖОХ 11, 661 (1941).
2. H. Fiesselmann, Ber. 75, 881 (1942).
3. А. А. Петров, ЖОХ 17, 538 (1947).
4. А. А. Петров и М. Г. Владимирова, ЖОХ 17, 1543 (1947).
5. W. Flaig, Ann. 568, I (1950).
6. M. Neuman, H. Lloyd, J. Org. Chem. 17, 577 (1952).
7. А. А. Петров и Н. П. Сопов, Сборник статей по общей химии 2, 860 (1953).
8. C. Grob, H. Wicki, Helv. 31, 1706 (1948).
9. T. Lewis, W. Dickenson, S. Archer, J. Am. Chem. Soc. 74, 5321 (1952).
10. И. Н. Назаров, И. В. Торгов и др., Изв. АН СССР, ОХН 1953, 78.
11. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 442.
12. А. Л. Клебанский и К. К. Чевычалова, Синт. кауч. 4, № 4 (1935).
13. C. Raha, P. Mukharji, J. Org. Chem. 19, 1376 (1954).
14. P. Mukharji, J. Ind. Chem. Soc. 25, 365 (1948).
15. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов. ЖОХ 25, 88 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

А. Б. КУЧКАРЕВ и Н. И. ШУЙКИН

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА

Процессы гидратации и дегидратации широко используются в промышленности органического синтеза и препаративной химии для получения важных в практическом отношении продуктов, в первую очередь спиртов и непредельных углеводородов. Эти реакции успешно протекают лишь при участии катализаторов. В качестве последних чаще всего применяются серная и фосфорная кислоты, окиси алюминия и тория и различные соли [1]. Следует отметить, что, несмотря на важное практическое значение реакций гидратации и дегидратации, механизм их до сих пор освещен недостаточно. В литературе имеются различные схемы, объясняющие течение гидратации и дегидратации только в присутствии некоторых протонных кислот [2]. Однако каких-либо обоснованных данных по вопросу о механизме этих реакций с участием апротонных кислот по существу не имеется. Вместе с тем необходимо указать на то, что галогениды металлов с давних времен используются в качестве гидратирующих и дегидратирующих средств; среди них наибольшее распространение получил хлористый цинк.

РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ

Изучению реакции дегидратации различных спиртов при помощи хлористого цинка посвящены работы многих исследователей [3—5], которые на основании полученных экспериментальных данных по-разному объясняют механизм взаимодействия спиртов с хлористым цинком. Кондаков [6] приписывает хлористому цинку исключительно роль водоотнимающего средства и не допускает при этом возможности образования промежуточных соединений. Либман [7] также отводит хлористому цинку роль только водоотнимающего средства. Согласно этим взглядам, реакция хлористого цинка со спиртами выражается следующей схемой:

$$C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{ZnCl_2} C_nH_{2n} + H_2O;$$

$$2C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{ZnCl_2} (C_nH_{2n+1})_2O + H_2O.$$

Однако другие авторы в вопросе о механизме реакций спиртов с хлористым цинком придерживаются иного взгляда. Так, еще Вильямсон [8], излагая теорию образования эфиров, утверждал, что хлористый цинк реагирует с алкоголями аналогично серной кислоте и что при этом сперва образуются алкоголяты цинка, которые затем дают эфиры:

$$2C_2H_5OH + ZnCl_2 = (C_2H_5O)_2Zn + 2HCl;$$

$$2C_2H_5OH + 2HCl = 2C_2H_5Cl + 2H_2O;$$

$$(C_2H_5O)_2Zn + 2C_2H_5Cl = 2C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5 + ZnCl_2.$$

Такую же мысль позже развивал Вальтер [9], который отмечал образование смешанных алкоголятов цинка при взаимодействии хлористого цинка со спиртами:

$$i\text{-}C_5H_{11}OH + ZnCl_2 \rightarrow i\text{-}C_5H_{11}OZnCl + HCl.$$

Затем смешанный алкоголят цинка под действием высокой температуры распадается на ряд новых продуктов:

$$RCH_2CH_2O\cdot ZnCl \nearrow RCH = CH_2 + Zn\begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}$$

$$RCH_2CH_2O\cdot ZnCl \searrow HZnCl + R\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH_2} \rightarrow R\cdot CH_2C\begin{smallmatrix} {=}O \\ H \end{smallmatrix}$$

Вальтеру удалось выделить из продуктов этой реакции маслообразное соединение, которому приписывался состав $C_5H_{11}OZnCl$. Однако результаты анализа его на цинк, углерод и водород показали сильное расхождение между найденными и вычисленными данными. Тищенко [10] течение реакции между спиртами и хлористым цинком в результате исследования продуктов разложения алкоголятов алюминия и цинка изображал следующим образом:

$$ZnCl_2 + 2ROH \rightarrow Zn(OR)_2 + 2HCl;$$

$$2ROH + 2HCl \rightarrow 2RCl + 2H_2O.$$

При этом, по мнению автора, часть хлористого алкила вступает в реакцию с алкоголятом цинка с образованием эфира:

$$Zn(OR)_2 + 2RCl \rightarrow ZnCl_2 + 2R_2O.$$

По мнению автора, олефины являются продуктами распада алкоголятов цинка. Фаворский [11] указывал на сходство механизма действия серной кислоты с действием хлористого цинка на α-гликоли и при этом допускал образование в качестве промежуточных соединений смешанных алкоголятов цинка.

Таким образом, мнения исследователей о механизме дегидратации алкоголей под влиянием хлористого цинка расходятся и трудно судить, какая из приведенных схем является правильной. Взгляды первой группы авторов, полагающих, что хлористый цинк является лишь водоотнимающим средством, не согласуются с экспериментальными фактами и поэтому, как нам кажется, их можно считать недостоверными. Различные схемы, предложенные другой группой авторов, допускающих образование промежуточных соединений в ходе дегидратации спиртов под действием хлористого цинка, имеют тот недостаток, что они составлены на основании косвенных экспериментальных фактов. Так, например, в том случае, когда реакция хлористого цинка со спиртами проводилась при высоких температурах (350—400°) и в железных сосудах [3, 4], получались такие побочные продукты, в образовании которых главную роль, повидимому, играли железо и его окись. Однако при установлении механизма действия хлористого цинка на спирты влияние этих факторов прежними исследователями не учитывалось.

С целью выяснения характера каталитического действия галогенидов цинка в ходе гидратации и дегидратации мы предприняли исследование реакций спиртов и олефинов с хлористым и бромистым цинком [12]. При этом, учитывая большое значение изучения промежуточных соединений для установления механизма реакций, мы прежде всего занялись выясне-

нием условий образования продуктов, которые, как мы установили, получаются при взаимодействии галогенидов цинка и спиртов. Нами изучалось действие безводных хлористого и бромистого цинка на метиловый, этиловый, н.пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый, изоамиловый, бензиловый, циклогексиловый и другие спирты. Опыты проводились в стеклянной аппаратуре при различных соотношениях реагентов, в различных температурных условиях. После долгих поисков нам удалось выделить комплексные соединения хлористого и бромистого цинка со спиртами. Оказалось, что в этих комплексах хлористый и бромистый цинк соединяются со спиртами в различных соотношениях, в зависимости от условий реакции и природы спиртов. Были получены соединения хлористого и бромистого цинка, отвечающие составу $ZnX_2 \cdot ROH$ и $ZnX_2 \cdot 2ROH$; в некоторых случаях образуются соединения и иного состава [13]. Так, например, изучение диаграммы плавкости системы хлористый цинк — циклогексанол подтвердило образование соединения, отвечающего составу $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$. Эти комплексы представляют собой густые маслообразные жидкости тяжелее воды; они очень гигроскопичны и на воздухе легко расплываются, хорошо растворяются во многих органических растворителях (бензол, толуол, ацетон, спирт, эфир), но почти не растворимы в петролейном эфире. Растворы их обладают кислыми свойствами и проводят электрический ток. Так, например, определение молярной электропроводности хлористого цинка в абсолютном метаноле при 75° показало [14], что раствор обладает проводимостью. При концентрации $ZnCl_2$ в CH_3OH, равной 2,778 *г-мол/л*, $\lambda = 2{,}88$, при 4,884 *г-мол/л* $\lambda = 1{,}49$ и при 5,64 *г-мол/л* $\lambda = 0{,}560$.

Изучение pH водных и спиртовых растворов хлористого цинка и некоторых других галогенидов металлов показало [15], что изменение концентрации галоидных солей сильно влияет на значение pH. Следует отметить, что хингидронный электрод в растворах $ZnCl_2$ и $CaCl_2$ в абсолютном этаноле не показал солевой ошибки. Это свидетельствует о том, что данные соли полностью взаимодействуют со спиртом, образуя комплексные соединения. Бензольные растворы кристаллических комплексов хлористого и бромистого цинка с циклогексанолом, диметилэтилкарбинолом, триметилкарбинолом и некоторыми другими спиртами показывают кислую реакцию с различными индикаторами (бензол-азо-α-нафтиламин, метилоранж, диметил-желтый, лакмус).

Кислые свойства комплексов хлористого и бромистого цинка проявляются отчетливо также в ходе реакций алкилирования, ацилирования, этерификации и присоединения, которые обычно хорошо протекают под влиянием кислотных катализаторов (H_2SO_4, H_3PO_4 HF и др.). Так, при участии комплексов галогенидов цинка с хорошими выходами получаются сложные эфиры карбоновых кислот и ацетали [16]. Кислые свойства концентрированных водных растворов хлористого цинка объясняются, по Мейервейну, как результат образования комплексных соединений, обладающих свойствами кислот. Автором была измерена кислотность концентрированных водных растворов хлористого цинка по их каталитической активности в процессе инверсии сахара [17].

Таким образом, все эти факты подтверждают положение, что проявление функций кислотности спиртовыми растворами галогенидов цинка является следствием образования комплексных кислот. Вероятно, комплексообразование между галогенидами цинка и спиртами происходит при взаимодействии электроноакцепторного иона цинка с электронодонорным атомом кислорода спиртового гидроксила:

$$2R:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H + Cl:Zn:Cl \rightleftarrows Cl:\overset{R:\ddot{O}:H}{\underset{R:\ddot{O}:H}{\ddot{Z}n}}:Cl$$

Не исключено, как нам кажется, что в структурном отношении данный комплекс имеет кольцеобразную форму:

$$\begin{array}{c} R'-CH-CH_2 \\ H\cdots \quad \cdots OH \\ Cl-Zn-Cl \\ HO\cdots \quad \cdots H \\ CH_2-CH-R' \end{array}$$

Возможность образования подобных кольчатых переходных комплексных соединений в ходе реакции отмечена Шиловым [18] при объяснении механизма присоединения к ненасыщенным молекулам.

В спиртовых растворах хлористого цинка последний не диссоциирован на ионы хлора и цинка [19]. Электропроводность этих растворов следует отнести на счет ионов водорода спиртового гидроксила. Это хорошо согласуется с тем фактом, что сами спирты, особенно низшие, обладают кислыми, хотя и очень слабо выраженными свойствами. Так, метанол имеет константу ионизации, равную 10^{-16}. Ясно, что возникновение новых связей у кислородного атома будет ослаблять химическую связь между атомами кислорода и водорода гидроксильной группы, вследствие чего возникшие комплексы ведут себя, как обычные минеральные кислоты:

$$2ROH + ZnCl_2 \rightleftarrows H_2\left[\begin{array}{l}RO\searrow \\ \qquad ZnCl_2 \\ RO\nearrow\end{array}\right] \rightleftarrows \overset{+}{H} + H\left[\begin{array}{l}RO\searrow \\ \qquad ZnCl_2 \\ RO\nearrow\end{array}\right]^{-}.$$

Далее, мы изучили поведение этих комплексов при нагревании. При этом выяснилось, что в отличие от соединений $CaCl_2$, $MgCl_2$ и $CdCl_2$ со спиртами молекулярные соединения галогенидов цинка, в зависимости от природы спиртов, входящих в состав этих комплексов, и степени нагревания, расщепляются с образованием разнообразных новых веществ. Так, например, при нагревании до 200—230° комплексов метанола и этанола с хлористым цинком получаются газообразные и жидкие продукты. В газообразных продуктах разложения комплекса с метанолом содержалось 10—12% непредельных углеводородов. Жидкие продукты состояли в основном из диметилового эфира и исходного спирта. Альдегиды и другие соединения обнаружены не были.

Распад комплекса этилового спирта происходит, начиная с 170° с образованием диэтилового эфира, исходного спирта и газов, состоящих на 90% из этилена. В продуктах разложения комплекса альдегида, водорода и предельных углеводородов не было обнаружено. При расщеплении комплексов н.пропилового (температура разложения 200°), н.бутилового (температура разложения 185°), изопропилового (температура разложения 160°) и н.гексилового (температура разложения 170°) спиртов образуются в основном непредельные углеводороды, их полимеры и небольшие количества исходных спиртов и воды. В продуктах распада альдегиды, водород и предельные соединения также отсутствуют.

Кристаллический комплекс циклогексанола и хлористого цинка при нагревании до 140—145° распадается на циклогексен (выход 85% от теорет.) димер циклогексена, высококипящие продукты и воду. Комплексные соединения бромистого цинка дают аналогичные продукты. Следует отметить, что медленное добавление по каплям различных спиртов к нагретому до 300° хлористому цинку, помещенному в колбу из тугоплавкого стекла, приводит к образованию аналогичных продуктов, получающихся при распаде комплексов галогенидов цинка.

Таким образом, галогениды цинка дают со спиртами при сравнительно низких температурах комплексные соединения кислого характера, кото-

рые имеют общую формулу $ZnX_2 \cdot nROH$. При более жестких температурных условиях комплексообразование сопровождается распадом комплексов на простые эфиры, непредельные углеводороды, исходные спирты и воду. При этом альдегиды, водород, галоидалкилы и предельные углеводороды не образуются.

Следовательно, реакцию дегидратации алкоголей под действием галогенидов цинка можно представить так, что вначале образуются промежуточные соединения ($ZnX_2 \cdot nROH$), которые затем, в зависимости от природы спиртов и условий нагревания, распадаются с образованием различных веществ. Ход этой реакции может быть выражен следующей схемой:

$$ZnX_2 + nROH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ZnX_2 \cdot n\,ROH \xrightarrow{k_3} C_nH_{2n},\ ROR,\ H_2O \text{ и другие продукты.}$$

Конечные результаты реакции дегидратации зависят от значения констант скоростей k_1, k_2 и k_3.

Следует отметить, что, по мнению одних авторов [20], вначале возникают простые эфиры, которые затем в условиях реакции под влиянием катализаторов распадаются на олефины. Наоборот, другие исследователи [21] считают, что эфиры не являются промежуточными продуктами при образовании олефинов.

Результаты наших исследований реакции дегидратации спиртов при помощи галогенидов цинка показывают, что олефины могут возникать как непосредственно путем распада промежуточных комплексов, так и в результате расщепления простых эфиров, образующихся в ходе дегидратации. Так, например, дегидратация низших спиртов (CH_3OH, C_2H_5OH) с $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$ сопровождается одновременным образованием как простых эфиров, так и олефинов. Наряду с этим при дегидратации спиртов с более высоким молекулярным весом не удается выделить из продуктов реакции сколько-нибудь заметного количества соответствующих простых эфиров; при этом почти всегда с количественным выходом образуются этиленовые углеводороды. Аналогичные результаты получаются также при термическом разложении отдельно взятых комплексных соединений галогенидов цинка. Так, например, кристаллические комплексные соединения $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$ с третичными спиртами (триметилкарбинол, диметилэтилкарбинол) при нагревании их выше температуры плавления количественно распадаются на соответствующие олефины.

Образование простых эфиров в ходе реакции дегидратации спиртов зависит главным образом от природы последних. Обычно с хорошими выходами эфиры получаются только при дегидратации низших спиртов. Реакция, вероятно, идет по схеме:

$$CH_3OH + ZnCl_2 \leftrightarrows [ZnCl_2 \cdot OCH_3]\,H \rightleftarrows [ZnCl_2 \cdot OCH_3]^- + \overset{+}{H}.$$

Спирты как амфотерные соединения могут диссоциировать на ионы как по типу кислот, так и оснований. В кислой среде они будут вести себя как основания, т. е. давать ионы карбония и гидроксила:

$$CH_3OH \rightleftarrows \overset{+}{CH_3} + \overset{-}{OH}$$

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightleftarrows H_2O.$$

Далее, карбоний-ион вступает во взаимодействие с анионом кислого комплекса, давая новое промежуточное соединение, которое затем распадается с образованием эфира:

$$[ZnCl_2 \cdot OCH_3]^- + \overset{+}{CH_3} \rightleftarrows [ZnCl_2 \cdot OCH_3]\,CH_3$$

$$[ZnCl_2 \cdot OCH_3]\,CH_3 + HOH \rightarrow CH_3OCH_3 + ZnCl_2 \cdot H_2O.$$

Приведенная схема до некоторой степени разъясняет, почему с низшими спиртами (метанол, этанол) реакция проходит с сравнительно хо-

рошими выходами простых эфиров. Вероятно, это объясняется тем, что в случае метанола и этанола мы имеем дело с более активными спиртами, обладающими более сильно выраженной способностью к диссоциации, чем их высшие гомологи. В случае высших спиртов их комплексы в определенных температурных условиях непосредственно распадаются на соответствующие непредельные углеводороды и гидроксокислоты галогенидов цинка:

$$ZnX_2 + n\,C_nH_{2n+1}OH \rightleftarrows [ZnX_2\cdot(C_nH_{2n+1}O)_n]\,H_n,$$

где n — число молекул спирта (в большинстве случаев равно двум);

$$[ZnX_2\,(C_nH_{2n+1}O)_n]\,H_n \rightleftarrows nC_nH_{2n} + [ZnX_2\cdot(OH)_n]\,H_n.$$

Так, например, дегидратация третичного амилового спирта под влиянием хлористого цинка проходит по следующей схеме:

$$ZnCl_2 + 2C_5H_{11}OH \rightleftarrows [ZnCl_2\cdot(C_5H_{11}O)_2]\,H_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows 2C_5H_{10} + [ZnCl_2\cdot(OH)_2]\,H_2$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$ZnCl_2 + 2H_2O.$$

Как видно из этой схемы, по мере удаления из сферы реакции амилена и воды равновесие смещается вправо, а хлористый цинк вступает во взаимодействие со спиртом.

Таким образом, вероятно кислые комплексы галогенидов цинка со спиртами в реакции дегидратации играют ту же роль, что и алкилсерные кислоты при сернокислотной дегидратации, образуя, подобно алкилсерным кислотам, в одних условиях простые эфиры, а в других — непредельные углеводороды.

ГИДРАТАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Следует отметить, что по вопросу о механизме присоединения воды к непредельным углеводородам под влиянием галогенидов цинка в качестве катализаторов в литературе имеются противоречивые данные. По мнению одних исследователей [22], галогениды цинка в ходе реакции гидратации активируют двойные связи непредельных соединений. По данным других авторов [23], гидратация происходит под влиянием галоидоводородной кислоты, которая образуется в результате гидролиза галоидных солей цинка.

Для выяснения роли галогенидов цинка в реакции гидратации мы сперва изучили возможность образования переходных комплексов между олефинами и галоидными солями цинка. Впервые Кондаков неожиданно открыл молекулярные соединения амиленов с $ZnCl_2$ [22]. Для этой цели им были использованы чистый $ZnCl_2$ и различные амилены, полученные из изоамилового спирта брожения. На основании произведенных анализов веществу приписывался состав $C_5H_{10}\cdot 2ZnCl_2$. Кондаков отмечает, что при проведении реакции с влажным триметилэтиленом и $ZnCl_2$ образование кристаллического вещества ускоряется. Однако он не допускал возможности участия воды в составе этих веществ; воде приписывалась лишь роль растворителя.

По нашему мнению, здесь нельзя не учитывать то обстоятельство, что хлористый цинк более энергично вступает в реакцию с водой, чем с непредельными углеводородами. Как известно, хлористый цинк с водой соединяется с выделением значительного количества тепла, в то время как хорошо высушенные непредельные углеводороды с безводным $ZnCl_2$ не реагируют. Так, например, мы оставляли смесь сухого 2-метилбутена-2 и безводного бромистого цинка в запаянных трубках в течение нескольких месяцев: при этом продуктов присоединения не образовалось. Очевидно, при наличии влаги в реакционной среде хлористый цинк в первую очередь вступает в реакцию с водой.

Следовательно, более вероятно непосредственное участие воды как реагента в реакциях комплексообразования углеводородов этиленового ряда с галогенидами цинка. Нам удалось выделить кристаллические комплексы хлористого и бромистого цинка с различными непредельными углеводородами при использовании для этих целей увлажненных олефинов или галоидных солей цинка. Были выделены следующие соединения:

$$C_5H_{10} \cdot 2ZnCl_2 \cdot H_2O, \ C_6H_{12} \cdot 2ZnBr_2 \cdot H_2O \text{ и } (C_5H_{10})_2 \cdot ZnBr_2 \cdot 2H_2O.$$

Последний из этих комплексов был получен при взаимодействии сухого 2-метилбутена-2 с заранее приготовленным гидратом бромистого цинка состава $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$.

Таким образом, состав комплексов непредельных углеводородов с галогенидами цинка зависит от наличия в реакционной среде определенного количества влаги. Эти наши наблюдения являются подтверждением предположения Мейервейна [17] относительно существования гидроксокислот хлористого цинка, состав которых выражается общей формулой $[(ZnCl_2) \cdot nH_2O]$. Следовательно, с непредельными углеводородами в реакцию вступают не безводные галогениды цинка, а различные гидроксокислоты хлористого и бромистого цинка с образованием гигроскопичных кристаллических комплексов. Исследование свойств этих соединений показало, что они обладают кислым характером; растворы их в абсолютном бензоле показывают кислую реакцию с бензол-азо-α-нафтиламином. При действии воды эти соединения распадаются на соответствующие спирты и гидроксокислоты хлористого (бромистого) цинка.

Далее было установлено, что продукт, полученный при взаимодействии бромистого цинка и диметилэтилкарбинола, был идентичен как по составу, так и по свойствам веществу, полученному из гидроксокислоты бромистого цинка состава $[ZnBr_2 \cdot (OH)_2]H_2$ и 2-метилбутена-2. Оба эти препарата имели одинаковую температуру плавления (62°) и обладали кислыми свойствами. При действии воды они оба давали диметилэтилкарбинол. Следовательно, это кристаллическое вещество является общим промежуточным переходным комплексом в реакциях гидратации 2-метилбутена-2 и дегидратации диметилэтилкарбинола. Реакция в общем виде может быть выражена следующей схемой:

$$[ZnBr_2 \cdot (OH)_2 H_2 + 2C_nH_{2n} \rightleftarrows [ZnBr_2\ (C_nH_{2n+1}O)_2]\ H_2 \quad \rightleftarrows 2C_nH_{2n+1}OH + ZnBr_2.$$

Как видно из этой схемы, между реакциями гидратации и дегидратации существует равновесие. В зависимости от условий равновесие сдвигается либо в направлении дегидратации спирта, либо в направлении гидратации олефина.

Таким образом, реакция гидратации 2-метилбутена-2 с участием галогенидов цинка проходит по схеме:

$$ZnBr_2 + 2H_2O \rightleftarrows [ZnBr_2\,(OH_2)]\ H_2 \qquad (1)$$

$$[ZnBr_2 \cdot (OH)_2]H_2 + 2C_5H_{10} \leftrightarrows [ZnBr_2 \cdot (OH)_2]H_2 \cdot 2C_5H_{10}. \qquad (2)$$

$$]ZnBr_2 \cdot (OH)_2]\ H_2 \cdot 2C_5H_{10} \xrightarrow{2HOH} 2C_5H_{11}OH + [ZnBr_2 \cdot (OH)_2]\ H_2. \qquad (3)$$

Возможно, что при присоединении гидроксокислоты бромистого цинка к 2-метилбутену-2 образуется следующий комплекс:

```
              CH3
              |
  CH3—CH2 — C — CH3
              ..
              OH
        Br—Zn—Br
              ..
              OH
              |
       CH3—C—CH2CH3
              |
              CH3
```

Следовательно, реакция гидратации непредельных углеводородов под действием галогенидов цинка проходит в две стадии. В первой из них гидроксокислоты галогенидов цинка присоединяются к ненасыщенным углеводородам аналогично минеральным кислотам, а затем во второй стадии — при добавлении воды — продукты присоединения, подобно моноалкилсульфатам, распадаются с образованием соответствующих спиртов и гидроксокислот. С точки зрения электронной химии, вероятно, эту реакцию можно представить нижеследующей схемой:

$$\mathrm{Br{:}\overset{Br}{Zn}}\quad 2\mathrm{HOH} \rightleftharpoons \left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]\mathrm{H_2} \rightleftharpoons \left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]^{-}\mathrm{H} + \overset{+}{\mathrm{H}}$$

$$\mathrm{CH_3{\cdot}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{\cdot}CH_3} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3{\cdot}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{:}\ddot{C}H{\cdot}CH_3}$$

$$\mathrm{CH_3{\cdot}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{:}\ddot{C}H{\cdot}CH_3} + \overset{+}{\mathrm{H}} \longrightarrow \mathrm{CH_3\underset{+}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{-}CH_2CH_3}$$

Если обозначить $(CH_3)_2\underset{+}{C}\cdot CH_2\cdot CH_3$ через $\overset{+}{R}$, то

$$\left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]^{-}\mathrm{H} + \overset{+}{\mathrm{R}} \longrightarrow \left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]\mathrm{HR} \rightleftharpoons \left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]^{-}\mathrm{R} + \overset{+}{\mathrm{H}}$$

$$\left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]^{-}\mathrm{R} + \overset{+}{\mathrm{R}} \longrightarrow \left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]\mathrm{R_2}$$

$$\left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]\mathrm{R_2} + 2\mathrm{HOH} \longrightarrow 2\mathrm{ROH} + \left[\mathrm{HO{:}\underset{Br}{\overset{Br}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Zn}}}}{:}OH}\right]\mathrm{H_2}$$

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в процессе гидратации олефинов и дегидратации спиртов с участием галогенидов цинка в качестве катализаторов возникают промежуточные комплексы, которые затем, в зависимости от условий, распадаются с образованием конечных продуктов реакции.

2. Как при взаимодействии галогенидов цинка со спиртами, так и в результате реакции между гидроксокислотами галоидных солей цинка и соответствующими этим спиртам непредельными углеводородами образуются одни и те же переходные комплексы. Это обстоятельство указывает на существование состояния равновесия между реакциями гидратации олефинов и дегидратации спиртов. На основании этих данных и подробного исследования состава комплексов галоидных солей цинка со спиртами и непредельными углеводородами предложен возможный механизм реакции гидратации и дегидратации в присутствии галогенидов цинка в качестве катализаторов.

3. Сопоставление реакций гидратации и дегидратации с участием галоидных солей цинка и минеральных кислот указывает на их близкое сходство по механизму.

4. Исходя из теоретических соображений и на основе изучения свойств промежуточных соединений галоидных солей цинка, предложена возможная структура переходных комплексов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Некрасов и Б. А. Кренцель, Химическое использование нефтяных углеводородных газов, Изд. АН СССР, 1952.
2. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
3. M. Le Bel, W. Greene, C. r. **87**, 260 (1878).
4. A. Masson, Ann. **31**, 63 (1839); F. Kuhlmann, Ann. **33**, 204 (1840); W. Greene, C. r. **86**, 1140 (1878).
5. А. Е. Фаворский и К. Дебу, ЖРФХО **22**, 436 (1890); **23**, 316 (1891); M. Le Bel, Bull. [2], **31**, 49 (1878); C. Friedel, R. Silva, C. r. **76**, 1594 (1873); Würtz. Ann. Chim. Phys. [3], **42**, 138 (1854); M. LeBel, W. Greene, Bull. [2], **29**, 306 (1878).
6. И. Л. Кондаков, ЖРФХО **24**, 114, 119 (1892).
7. A. Liebmann, Ber. **14**, 1942 (1881); **15**, 150 (1882).
8. A. Williamson, Ann. **77**, 38 (1854).
9. J. Walter, J. Prakt. Chem. **69**, 41 (1899).
10. В. Тищенко, ЖРФХО **31**, 784 (1899).
11. А. Е. Фаворский, ЖРФХО **38**, 750 (1906).
12. А. Б. Кучкарев и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 470; А. Б. Кучкарев, ЖОХ **22**, 1127 (1952).
13. А. Б. Кучкарев, А. Н. Иващенко и Я. И. Турьян, ДАН УзССР № 11, 20 (1951).
14. А. Б. Кучкарев, ДАН УзССР № 9, 28 (1951).
15. А. Б. Кучкарев, А. Н. Иващенко и Я. И. Турьян, ДАН УзССР № 8, 20 (1950).
16. А. Б. Кучкарев, ДАН УзССР № 12, 20 (1950).
17. H. Meerwien, Ann. **455**, 227 (1927).
18. Е. А. Шилов, Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 7.
19. А. Б. Кучкарев, А. И. Иващенко и Я. И. Турьян, ДАН УзССР № 6, 27 (1951).
20. К. Топчиева с сотрудниками, Вестник Моск. ун-та 12, 39 (1952).
21. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 1, 11.
22. И. Кондаков, О синтезах под влиянием хлористого цинка в ряду жирных соединений, Варшава, 1894.
23. А. М. Бутлеров, ЖРФХО 8, 30 (1876).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

Г. П. БЕЛОНОВСКАЯ, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и Е. Н. ТИНЯКОВА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ОБРАТИМЫЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ, ДИЕНОЛОВ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Окислительно-восстановительные системы нашли в последнее время значительное применение для инициирования радикальных процессов, особенно процесса полимеризации в водных эмульсиях. Настоящее исследование посвящено изучению механизма действия обратимых окислительно-восстановительных систем, состоящих из гидроперекисей, следов солей железа или меди и диенолов (диоксималеиновой и аскорбиновой кислот), хорошо известных как компоненты природных биохимических окислительно-восстановительных систем. Разработанные нами системы оказались весьма эффективными для инициирования полимеризации в водных эмульсиях.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ

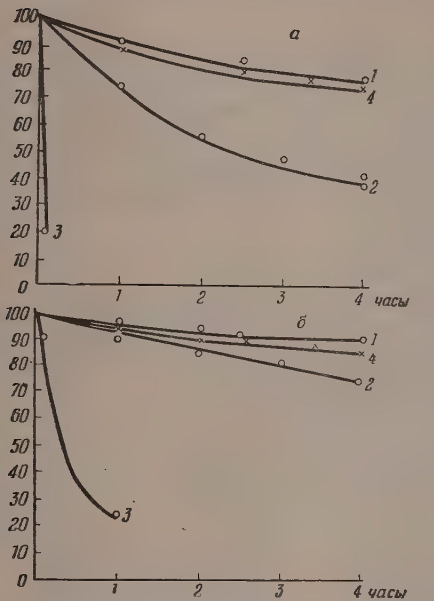
Для выяснения механизма действия системы и роли отдельных реакций в инициировании процесса полимеризации представлялось необходимым изучить кинетику взаимодействия компонентов в водных и в водно-эмульсионных средах.

а) Кинетика взаимодействия диоксималеиновой и аскорбиновой кислот с гидроперекисью изопропилбензола. Кинетика взаимодействия изучалась в водных растворах в атмосфере азота, полностью освобожденного от кислорода, при эквимолекулярном соотношении окислителя и восстановителя и концентрации их в растворе ~0,15%. Кинетика процесса характеризовалась по изменению содержания в реакционной смеси гидроперекиси (*б*) и диенола (*а*). При изучении влияния pH на скорость взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с диоксималеиновой кислотой было показано, что минимальные скорости наблюдаются в случае проведения реакции при значении pH, близком к 7; понижение и повышение pH приводит к увеличению скорости взаимодействия. В случае аскорбиновой кислоты реакция с наименьшей скоростью протекает в кислой и нейтральной средах. Результаты опытов приведены на фиг. 1—5.

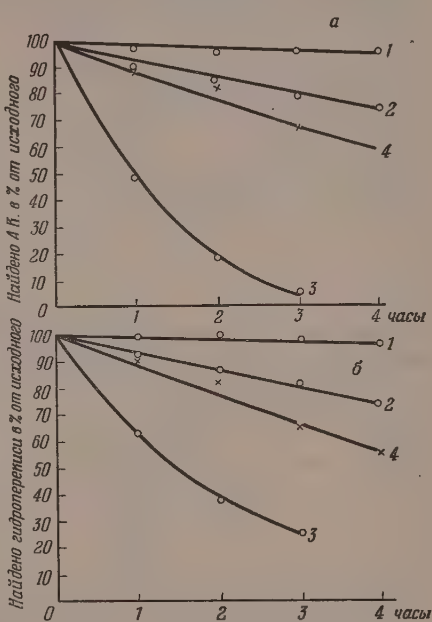
Реакция между диоксималеиновой или аскорбиновой кислотами и гидроперекисью в кислой среде в отсутствие солей металлов протекает с сравнительно малой скоростью (кривые *1*, фиг. 1 и 2) и практически совершенно не идет при температурах —15 и —35° (кривая *1*, фиг. 3). При pH 10,5 реакция между гидроперекисью и аскорбиновой кислотой протекает с заметной скоростью и в отсутствие солей железа или меди (кривая *1*, фиг. 4). Понижение температуры до —15 и —35° и в этом случае приводит к полному прекращению процесса (фиг. 5).

Взаимодействие компонентов во всех областях pH значительно ускоряется при введении в систему солей металлов переменной валентности в очень малых концентрациях, причем в кислой среде наиболее эффективны соли железа, в щелочной — соли меди. Как следует из фиг. 1—5, изменением концентрации соли металлов можно в широком интервале

регулировать скорость реакции. Так, при pH 3 (создаваемой самой диоксималеиновой кислотой) и температуре 0° процесс взаимодействия значительно ускоряется при введении в систему, по отношению к гидроперекиси, лишь 0,5 *мол.* % соли. Мора (кривая *2*, фиг. 1); в присутствии 10 мол. % соли Мора через 15 *мин* в системе практически не остается



Фиг. 1. Кинетика взаимодействия диоксималеиновой кислоты (ДМК) с гидроперекисью изопропилбензола в зависимости от концентрации соли металла при температуре 0° и pH 3: *1* — без введения металла; *2* — соль Мора 0,5 *мол.*% к гидроперекиси; *3* — соль Мора 10 *мол.*% к гидроперекиси; *4* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,7 *мол.*% к гидроперекиси



Фиг. 2. Кинетика взаимодействия аскорбиновой кислоты (АК) с гидроперекисью изопропилбензола в зависимости от концентрации соли металла при температуре 0° и pH 3: *1* — без добавления металла; *2* — соль Мора 0,1 *мол.*% к гидроперекиси; *3* — соль Мора 0,5 *мол.*% к гидроперекиси; *4* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,7 мол.% к гидроперекиси

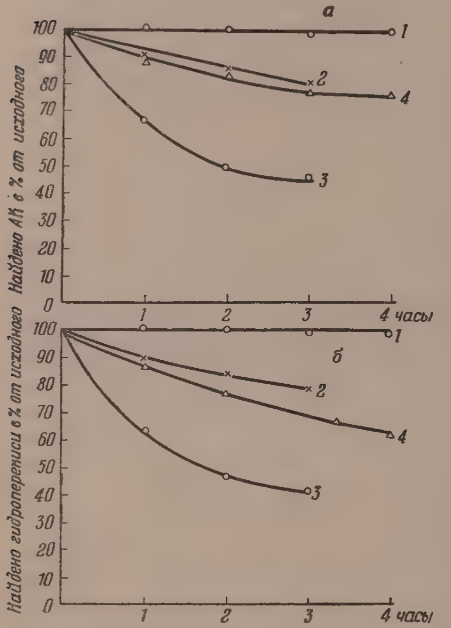
диоксималеиновой кислоты (кривая *3*, фиг. 1). То же наблюдается в случае аскорбиновой кислоты (фиг. 2) с тем отличием, что соли металлов эффективны в значительно меньших концентрациях, чем в системе с диоксималеиновой кислотой.

Ускоряющее действие солей металлов особенно эффективно проявляется при температурах —15° и —35°, т. е. в тех условиях, при которых гидроперекись изопропилбензола практически не реагирует с диенолами, причем с понижением температуры эффективная концентрация соли металла возрастает. Такая же картина наблюдается и с диоксималеиновой кислотой в щелочной среде при —15° (фиг. 5). Для достижения необходимой скорости процесса требуется повысить концентрацию соли меди до 0,2—0,4% к гидроперекиси.

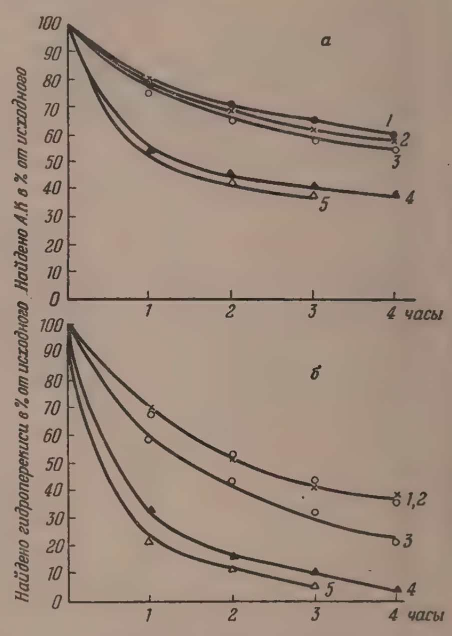
Кинетика расходования гидроперекиси почти во всех случаях близко совпадает с кинетикой расходования диенола, что вытекает из суммарного уравнения реакции:

$$\mathrm{ROOH} + \begin{matrix} | \\ \mathrm{C-OH} \\ \| \\ \mathrm{C-OH} \\ | \end{matrix} \longrightarrow \mathrm{ROH} + \mathrm{H_2O} + \begin{matrix} | \\ \mathrm{C=O} \\ | \\ \mathrm{C=O} \\ | \end{matrix}$$

Однако в связи с тем, что продукты окисления диеполов обладают в щелочных средах достаточно высокими восстановительными свойствами, их участие в реакции с солями металлов и с гидроперекисью приводит к отклонению от указанной стехиометрии (фиг. 4). Возможность подобных отклонений вытекает также из сложного характера реакции в связи с участием в промежуточных стадиях свободных радикалов.



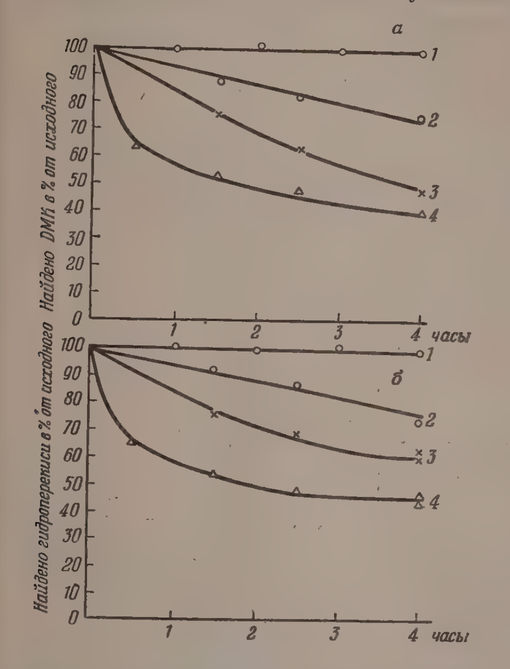
Фиг. 3. Кинетика взаимодействия аскорбиновой кислоты (АК) с гидроперекисью изопропилбензола в присутствии солей железа в кислой среде (pH3) при температуре — 15° и —35°: *1* — без добавления металла (—15 и —35°); *2*—соль Мора 0,2 *мол.*% к гидроперекиси при —15°; *3* — соль Мора 0,4 *мол.*% к гидроперекиси при —15°; *4* — соль Мора 2,0 *мол.* % к гидроперекиси при —35°



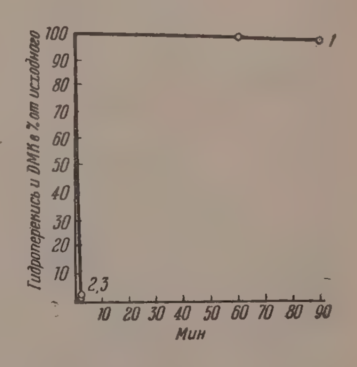
Фиг. 4. Кинетика взаимодействия аскорбиновой кислоты (АК) с гидроперекисью изопропилбензола в щелочной среде в присутствии солей железа и меди при 0° и pH 10,5; *1* — без добавления металла; *2* — соль Мора 0,1 *мол.* % к гидроперекиси; *3* — соль Мора 0,5 *мол.*% к гидроперекиси; *4*—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,5 *мол.*% к гидроперекиси; *5*—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,7 *мол.*% к гидроперекиси

б) Взаимодействие гидроперекиси изопропилбензола и диоксималеиновой кислоты с солями железа. Для изучения кинетики окисления Fe^{++} в Fe^{+++} под влиянием гидроперекиси изопропилбензола растворы гидроперекиси и соли Мора охлаждались до 0° и сливались. Непосредственно после смешения и через 5 *мин* отбирались пробы для определения в них непрореагировавшего закисного железа и суммы окисного железа и гидроперекиси. При изучении реакции восстановления Fe^{+++} в Fe^{++} под влиянием диоксималеиновой кислоты эквивалентные количества железоаммиачных квасцов и диоксималеиновой кислоты растворялись в охлажденной до 0° 0,1 *N* соляной кислоте и смешивались. Непосредственно после смешения и через 5 и 10 *мин* из смеси отбирались пробы, в которых определялась непрореагировавшая диоксималеиновая кислота и окисная соль железа. На фиг. 6 графически представлены кинетика реакций гидроперекиси изопропилбензола с солями закисного железа (кривая *2*), диоксималеиновой кислоты с солью окисного железа (кривая *3*) и реакции между гидроперекисью и диоксималеиновой кислотой (кривая *1*).

Сопоставление кривых фиг. 6 показывает, что реакции окисления и восстановления солей железа под влиянием гидроперекиси и диоксималеиновой кислоты (кривые *2, 3*) протекают при температуре 0° практически мгновенно. Непосредственное же взаимодействие между гидроперекисью и диоксималеиновой кислотой протекает с очень малой скоростью. Таким образом, окисные соли железа в указанной системе являются значительно более энергичными окислителями, чем гидроперекись. Восстановление окисного железа аскорбиновой кислотой протекает, как известно, мгновенно [1]. Необходимо также отметить, что образующиеся окисные соли железа при температуре 0° непосредственно не оказывают влияния на разложение гидроперекиси; эта реакция протекает с заметной скоростью, только начиная с 50°.

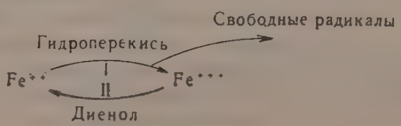


Фиг. 5. Кинетика взаимодействия диоксималеиновой кислоты (ДМК) с гидроперекисью изопропилбензола, в щелочной среде (pH 11) при —15°: *1* — без добавления металла; *2* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,2 *мол.%* к гидроперекиси; *3* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,4 *мол.%* к гидроперекиси; *4* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,8 *мол.%* к гидроперекиси



Фиг. 6. Кинетика реакций в водных растворах при 0° в кислой среде: *1* — гидроперекись изопропилбензола + диоксималеиновая кислота; *2* — гидроперекись изопропилбензола $+(Fe^{++})$; *3* — диоксималеиновая кислота$+(Fe^{+++})$

в) О механизме действия системы в процессе полимеризации. Результаты, полученные при изучении кинетики отдельных реакций, позволяют сделать вывод о механизме действия всей окислительно-восстановительной системы в целом. При совместном присутствии гидроперекиси, диенола и соли металла переменной валентности ведущая роль принадлежит процессам, идущим с большими скоростями, т. е. протекающим попеременно реакции восстановления Fe^{+++} диенолом и реакции окисления Fe^{++} гидроперекисью. В системе, состоящей из гидроперекиси, диоксималеиновой (или аскорбиновой) кислоты и соли железа, возникает обратимый цикл превращений, действие которого обеспечивается незначительными количествами соли металла.



Процесс I — окисление солей закисного железа гидроперекисями, как известно, [2, 3] — может быть эффективно использован для инициирования радикальной полимеризации.

Процесс II — восстановление окисных форм железа под влиянием диенолов в водных растворах — не может быть использован для инициирования полимеризации, что указывает на более сложный характер реакции, чем это может быть предусмотрено бимолекулярной схемой

$$\begin{matrix} | \\ C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \end{matrix} + Fe^{+++} \longrightarrow \begin{matrix} | \\ C-O^{\cdot} \\ \| \\ C-OH \\ | \end{matrix} + Fe^{++} + H^{+}.$$

Учитывая способность диенолов к образованию комплексных соединений с солями тяжелых металлов, реакция может быть изображена следующим образом без промежуточных радикальных стадий:

$$\begin{matrix} | \\ C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \end{matrix} + Fe^{+++} \longrightarrow \left[\begin{matrix} | \\ C-OH \\ \| \\ C-OH^{\cdots} \\ | \end{matrix} \; Fe^{+++} \right]$$

$$\left[\begin{matrix} | \\ C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \end{matrix} \; Fe^{+++} \right] + Fe^{+++} \longrightarrow \begin{matrix} | \\ C=O \\ | \\ C=O \\ | \end{matrix} + 2Fe^{++} + 2H^{+}$$

Как было показано одним из нас совместно с Кропачевой [4], в тех случаях, когда восстановителем для солей Fe^{+++} являются вещества, не образующие с ними комплексов, реакция восстановления Fe^{+++} в Fe^{++} может быть использована для возбуждения полимеризации.

Система из диенола и гидроперекиси в отсутствие солей железа при низкой температуре в кислых средах не инициирует полимеризацию, что находится в соответствии с отсутствием взаимодействия между компонентами системы. Отсюда становится очевидным, что в указанном обратимом цикле превращений инициирование процесса полимеризации может быть связано только с процессом I, т. е. с реакцией между солями закисного железа и гидроперекисью. Роль диенола в указанном цикле сводится только к восстановлению окисных солей металла в закисные.

Такие же окислительно-восстановительные превращения протекают в случае применения солей меди.

Гидроперекись

Свободные радикалы

Cu^{+} $\overset{I}{\longrightarrow}$ Cu^{++}

Cu^{+} $\overset{II}{\longleftarrow}$ Cu^{++}

Диенол

При изучении реакции II нами было экспериментально показано, что восстановление солей меди диоксималеиновой и аскорбиновой кислотами при 0° протекает более глубоко, чем солей железа (до образования металлической меди). Реакция взаимодействия диенола и гидроперекиси в присутствии солей меди, как будет показано ниже, может быть эффективно использована для инициирования процесса полимеризации в щелочной среде.

В соответствии с изложенными представлениями о механизме действия системы находится установленный нами факт невозможности создания обратимой системы на основе применения закисных солей олова, которые легко окисляются гидроперекисью до окисных форм, но не способны, в изученных условиях, обратно восстанавливаться диенолом в закисные формы.

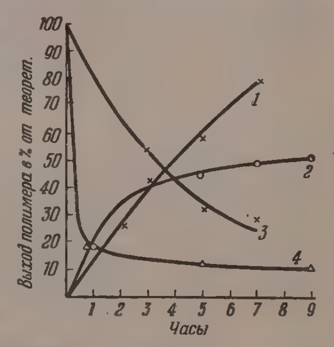
Изучаемые системы по своему составу весьма близки к биохимическим. Установление возможности инициирования радикальных процессов на основе этих систем является косвенным подтверждением высказанных ранее рядом авторов [5] соображений о вероятном развитии биохимических окислительно-восстановительных реакций через стадию свободных радикалов.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ

В водно-эмульсионных средах один из компонентов системы (гидроперекись) находится в углеводородной фазе, а два других компонента (диенолы и соли металлов) — в водной фазе. Реакция между гидроперекисью и закисной солью металла, протекающая на поверхности раздела фаз, определяет общую кинетику процесса. В связи с этим в водно-углеводородной эмульсии реакция протекает значительно медленее, чем в гомогенной водной среде, что создает необходимые условия для использования ее с целью инициирования полимеразации.

В полном соответствии с данными по кинетике взаимодействия компонентов в водных растворах находится тот факт, что система, состоящая из гидроперекиси и диенола, в отсутствие солей металлов, при температуре ниже 0°, не инициирует процесс полимеризации. Так, например, под влиянием бинарной системы, состоящей из аскорбиновой кислоты и гидроперекиси изопропилбензола в кислой среде, при — 15° (с применением в качестве эмульгатора натриевой соли ди-третично-бутилнафталинсульфокислоты), процесс полимеризации совершенно не протекает. Добавление же соли Мора в концентрации 0,02 мол.% по отношению к гидроперекиси приводит к эффективному возбуждению процесса полимеризации. Изменяя концентрацию соли металла, можно изменить скорость взаимодействия компонентов системы и связанную с этим скорость процесса полимеризации.

Следует отметить, что система с аскорбиновой кислотой, как и следовало ожидать, эффективна для полимеризации в присутствии значительно меньших количеств соли железа, чем система с диоксималеиновой кислотой. Так, например, процесс полимеризации дивинила при —15° с системой, содержащей аскорбиновую кислоту, эффективно протекает в присутствии 0,02 *мол.* % соли Мора (выход полимера 50% за 16,5 *ч*), в то время как в этих же условиях с системой, содержащей диоксималеиновую кислоту, в присутствии 0,62 мол.% соли Мора к гидроперекиси, выход 60% достигается лишь за 40 *ч*.



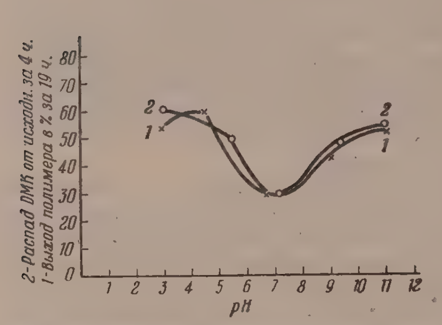
Фиг. 7. Кинетика полимеризации дивинила (*1*, *2*) и расход аскорбиновой кислоты (*3*,*4*); *1*,*3*— соль Мора 0,02 *мол*.% к гидроперекиси; *2*,*4*— соль Мора 0,07 *мол*.% к гидроперекиси

Существенным является тот факт, что увеличение содержания соли металла свыше определенной концентрации может привести не к ускорению процесса полимеризации, а к замедлению ее и, в некоторых случаях, к полному ингибированию. Торможение процесса полимеризации с увеличением концентрации соли железа свыше определенного предела связано с быстрым расходованием компонентов системы. В этом, повидимому, и состоит смысл отмеченного многими исследователями факта ингибирующего действия солей меди и других металлов при инициировании полимеризации перекисями.

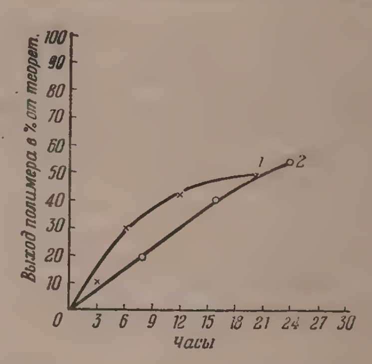
Связь между кинетикой полимеризации и взаимодействием компонентов системы в процессе полимеризации в зависимости от концентрации

соли железа отчетливо видна из фиг. 7 на примере полимеризаци дивинила в кислой среде.

В присутствии 0,02 *мол.* % соли Мора наблюдается равномерный расход компонентов во времени (кривая *1*, фиг. 7). Этому соответствует равномерное течение процесса полимеризации (кривая *3*). Повышение концентрации соли Мора до 0,07 *мол.* % существенно меняет кинетику обоих процессов (кривые *2* и *4*). Процесс полимеризации, идущий в начальный период с большой скоростью, затем практически прекращается (кривая *2*), что связано с быстрым расходом компонентов окислительно-восстановительной системы, как это следует из кривой *4*.



Фиг. 8. Кинетика полимеризации смеси дивинила со стиролом в эмульсии (*1*) и кинетика распада диоксималеиновой кислоты при взаимодействии ее с гидроперекисью в водной среде (*2*) в зависимости от pH среды при 0°. Для кривой *2* по оси ординат указан расход ДМК в % от исходн. за 4 *ч.*



Фиг. 9. Кинетика полимеризации смеси дивинила со стиролом с системой, содержащей диоксималеиновую кислоту в присутствии соли меди, в щелочной среде: 1—5°, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,2 *мол.* % к гидроперекиси; 2—15°, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,5 *мол.*% к гидроперекиси

Прямая связь между кинетикой взаимодействия компонентов системы в водных растворах и кинетикой полимеризации в эмульсиях с очевидностью устанавливается при изучении влияния pH среды на процесс полимеризации. Как показано на фиг. 8, кривая зависимости скорости полимеризации в эмульсии от pH среды имеет тот же характер, что и кривая зависимости скорости взаимодействия компонентов системы в водных растворах, и проходит через минимум при значениях pH, близких к нейтральным (фиг. 8).

В щелочной среде, как и следовало ожидать из данных по кинетике взаимодействия компонентов системы, процесс полимеризации в эмульсиях наиболее эффективно протекает в присутствии очень малых количеств солей меди (фиг. 9). На этом примере нами показано, что соли меди, которые ранее относились к ингибиторам полимеризационных процессов, в определенных концентрациях могут играть роль весьма эффективных активаторов процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Определение диенолов и гидроперекиси. Диоксималеиновая и аскорбиновая кислоты определялись титрованием 0,1 N раствором иода в присутствии крахмала. Применимость указанного метода была предварительно проверена для водных и водно-эмульсионных сред. Гидроперекись изопропилбензола также определялась иодометрически. Для определения гидроперекиси в разбавленных водных растворах, содержащих 0,1—0,15% гидроперекиси, была принята следующая методика анализа: к 30—40 *мл*

водного раствора гидроперекиси изопропилбензола добавлялось 2 *г* кристаллического иодистого калия и 5 *мл* 60%-ной серной кислоты. Колба закрывалась притертой пробкой, смоченной раствором иодистого калия, и содержимое тщательно перемешивалось до полного растворения иодистого калия. После стояния в темноте в течение часа выделившийся иод оттитровывался 0,05 *N* раствором гипосульфита в присутствии крахмала. При совместном присутствии в растворе диоксималеиновой (или аскорбиновой) кислоты и гидроперекиси изопропилбензола в пробе вначале, титрованием иодом, определялось содержание диенола, а затем определялась гидроперекись изопропилбензола. При этом диенол определяется практически полностью, а гидроперекись на 96—97% от взятого количества.

В табл. 1 приведены результаты анализов искусственных смесей.

Таблица 1

Определение гидроперекиси изопропилбензола и диоксималеиновой кислоты при их совместном присутствии в водных растворах

№ по пор.	Введено в *г*		Найдено в %	
	диоксималеиновой кислоты	гидроперекиси изопропилбензола	диоксималеиновой кислоты	гидроперекиси изопропилбензола
1	0,0410	—	99,4	—
2	—	0,0400	—	99,5
3	0,0430	0,0400	100,4	96,5
4	0,0430	0,0400	99,5	96,0
5	0,0500	0,0450	100,8	97,3

б) Определение закисных и окисных солей железа в присутствии гидроперекиси и диенола. При изучении реакции окисления Fe^{++} в Fe^{+++} под влиянием гидроперекиси изопропилбензола определялась концентрация Fe^{++} титрованием 0,1 *N* раствором $K_2Cr_2O_7$, а также суммарное количество образовавшегося Fe^{+++} и неизрасходованной гидроперекиси по реакции с HJ с последующим титрованием 0,1 *N* раствором гипосульфита. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что иодометрический метод позволяет с достаточной точностью определять как количество каждого из компонентов отдельно, так и суммарное содержание гидроперекиси и Fe^{+++}.

Таблица 2

Проверка методики совместного определения гидроперекиси и окисного железа в искусственных смесях

№ по пор.	Введено в анализируемую смесь в *г*		Найдено в %	
	гидроперекиси	Fe^{+++} (железо-аммиачные квасцы)	гидроперекиси	Fe^{+++}
1	—	0,0426	—	99,3
2	—	0,0400	—	98,5
3	0,0546	—	99,2	—
4	0,0650	—	100,2	—
5	0,0300	0,0250	100,7	Общее содержание Fe^{+++} и гидроперекиси
6	0,0300	0,0250	99,5	
7	0,0300	0,0250	100,1	

В присутствии диоксималеиновой кислоты и продуктов ее распада определение трехвалентного железа не могло быть проведено обычным иодометрическим методом. В связи с этим при изучении кинетики восстановления Fe^{+++} в Fe^{++} под влиянием диоксималеиновой кислоты окисное железо определялось титрованием 0,1 *N* раствором $K_4Fe(CN)_6$ [6]. Этот метод позволяет определять окисное железо в присутствии диоксима-

леиновой кислоты на 97—99% от теории. Содержание диоксималеиновой кислоты определялось титрованием иодом в 0,1 N растворе соляной кислоты. В этих условиях Fe^{++} не окисляется иодом.

в) Методика постановки опытов. Кинетика взаимодействия компонентов системы изучалась в водных растворах при эквимолекулярных соотношениях гидроперекиси, диенола и концентрации их в растворе примерно 0,15%. Раствор гидроперекиси в воде или в водном растворе глицерина вводился в сосуд, который продувался азотом и охлаждался до температуры опыта. Затем в сосуд вводилась растворенная в минимальном количестве воды диоксималеиновая или аскорбиновая кислота и из него отбирались пробы для определения концентрации гидроперекиси и диенола. При проведении реакции в присутствии солей металла последние вводились в прибор в виде водных растворов. Опыты проводились при температуре 0, —15 и —35°. Температура термостата поддерживалась с точностью ±0,5°.

ВЫВОДЫ

1. Изучен механизм действия обратимых окислительно-восстановительных систем, состоящих из гидроперекисей, диенолов и солей железа или меди.

2. Показана возможность применения этих систем для инициирования полимеризации при низких температурах.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
12. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Козлов, Б. В. Птицын, Ж. анал. хим. 4, 35 (1949).
2. H. W. Laundrie, F. Cann, Ind. Eng. Chem. 41, 8, 1568 (1949).
3. C. Marvel, R. Deanin, J. Pol. Sci. 3, 1, 123 (1948).
4. Б. А. Долгоплоск и Е. Н. Кропачева, ЖОХ 26, 11, 2890 (1956).
5. Д. М. Михлин, Пероксиды и пероксидазы, 1948, Изд. АН СССР.
6. М. А. Бодин, Зав. лаб. 8, 32 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

И. Н. НАЗАРОВ и А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА

Реакция хлорметилирования толуола в последнее время привлекла к себе внимание как один из возможных путей получения терефталевой кислоты, являющейся сырьем для ценного синтетического волокна терилена. В отличие от детально изученного процесса хлорметилирования бензола [1], хлорметилирование толуола в литературе отражено слабее, а по вопросу направленности реакции, т. е. образования соответствующих изомеров и их количественного соотношения, имеются весьма противоречивые данные. Так, в 1920 г. Стефен и др. [2], проводившие хлорметилирование и бромметилирование при помощи дигалоиддиметиловых эфиров, сообщили, что введение хлор- или бромметильной группы в монозамещенное соединение бензольного ряда происходит исключительно в пара-положение.

В 1923 г. Блан [3], давший известную методику хлорметилирования с параформом и хлористым водородом, сообщил о получении из толуола пара-изомера. Позднее появились работы [4—7], которые указывают на образование при хлорметилировании толуола смеси орто- и пара-изомеров, но лишь в одной из них [6] приводится доказательство количественного состава смеси ксилилхлоридов, полученных как по методу Стефена, так и по методу Блана.

Определение соотношения изомеров проводилось термическим анализом смеси спиртов, полученной при гидролизе соответствующей смеси ксилилхлоридов, и дало следующие результаты: смесь, полученная по Стефену, содержит 53,2% орто-изомера, а смесь, полученная по Блану, содержит 41,7% орто-изомера. Несмотря на это, в 1951 г. появилась работа [8], из которой следует, что при хлорметилировании толуола по Блану получается параксилилхлорид. В 1953 г. было сообщено [9] об образовании при хлорметилировании толуола в уксусной кислоте смеси, состоящей из 64% пара-изомера, 34,7% орто-изомера и 1,3% мета-изомера. В том же году появилось сообщение [10], согласно которому при хлорметилировании толуола в среде концентрированной соляной кислоты без катализатора удается повысить содержание пара-изомера до 80%. И, наконец, после завершения нами настоящего исследования появилась работа [11], показывающая путем вискозиметрического определения, что при хлорметилировании толуола образуется смесь орто- и пара-ксилилхлоридов приблизительно в равных соотношениях.

Настоящая работа посвящена исследовнию реакции хлорметилирования толуола, главным образом с точки зрения ее направленности. Из перечисленных методов хлорметилирования толуола наше внимание привлекли два метода: 1) хлорметилирование толуола (по аналогии с бензолом) при помощи параформа и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка в избытке углеводорода как растворителе и 2) хлорметилирование толуола с параформом (или формалином) без хлористого цинка в среде концентрированной соляной кислоты.

Большое число опытов по хлорметилированию толуола первым методом показало, что лучший результат (71,5%) достигается при проведении реакции в условиях, рекомендуемых Локом [12] для хлорметилирования

бензола, но с меньшим количеством катализатора (хлористого цинка). Увеличение количества хлористого цинка, при прочих равных условиях, ведет к увеличению выхода дитолилметана (таблица).

Таблица

Количество в *г* $ZnCl_2$ на 200 *г* толуола и 15 *г* (0,5 *мол*) параформа	7,5	8,5	10,0	13,0
Количество в *г* дитолилметана .	7,8	9,6	12,5	24,9

Добавка к хлористому цинку безводного хлористого алюминия также ведет к увеличению количеств дитолилметана и смолистого остатка. Прибавление хлористого тионила приводит практически к полному отсутствию ксилилхлоридов за счет образования дитолилметана (49,1%) и более высокомолекулярных продуктов. Аналогичная картина наблюдается при полной замене хлористого цинка хлористым тионилом.

Добавки разных количеств треххлористого фосфора и фосфорного ангидрида также не приводят к повышению выхода ксилилхлоридов. Кроме указанного влияния количества и состава катализатора на процесс хлорметилирования толуола существенно влияют температура, продолжительность и эффективность перемешивания реакционной массы. Повышение температуры и увеличение продолжительности реакции ведут к увеличению количеств образующихся побочных продуктов. Применение в качестве растворителя вместо толуола четыреххлористого углерода не привело к повышению выхода желаемого продукта. Из сказанного следует, что уменьшение побочных продуктов можно ожидать при проведении реакции хлорметилирования без хлористого цинка и подобных катализаторов, вызывающих побочную реакцию Фриделя-Крафтса. Поэтому мы изучили также хлорметилирование толуола без хлористого цинка в среде концентрированной соляной кислоты. При проведении реакции в рекомендуемых условиях, т. е. при 25-часовом пропускании хлористого водорода в смесь толуола, параформа и концентрированной соляной кислоты. при температуре 55° и эффективном перемешивании, был получен продукт хлорметилирования толуола с выходом 70,5% и почти без побочных продуктов. Оказалось, что для успешного проведения реакции не требуется 25-часового пропускания хлористого водорода, а достаточно пропустить хлористый водород в течение 1,5—2 *ч* с целью более быстрой деполимеризации параформа и повышения концентрации соляной кислоты. При этом продукт хлорметилирования получается с выходом 56,4% на введенный и 71,3% на вошедший в реакцию толуол. Продукт хлорметилирования толуола во всех случаях представлял собой жидкость, перегоняющуюся при 92—94% (21 *мл*) и не фракционирующуюся на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок.

Главной целью настоящего исследования являлось определение состава получаемой при хлорметилировании толуола смеси изомерных ксилилхлоридов. На наличие смеси изомерных ксилилхлоридов в продуктах хлорметилирования толуола сразу же указывал ряд фактов. Например, при окислении продукта хлорметилирования толуола хромовым ангидридом в уксусной кислоте получается только терефталевая кислота с выходом всего 41,2%, так как в этих условиях хромовый ангидрид полностью окисляет орто-изомеры с расщеплением бензольного ядра. Омыление продукта хлорметилирования толуола приводит не к кристаллическому пара-ксилиловому спирту (т. пл. 58—59°), а к жидкой смеси изомерных ксилиловых спиртов, из которой лишь путем вымораживания удается выделить с выходом ~30% пара-изомер с т. пл. 58—59°.

Определение количественного соотношения изомерных ксилилхлоридов в продуктах хлорметилирования толуола проводилось путем сравнения количеств терефталевой кислоты, образующейся при окислении хромовым ангидридом чистого параксилилового спирта и смеси ксилиловых спиртов, полученной при омылении продукта хлорметилирования толуола. Так, при окислении чистого параксилилового спирта терефталевая кислота получается с выходом 81,2%, а при окислении в строго аналогичных условиях смеси ксилиловых спиртов, полученной при омылении продукта хлорметилирования толуола (или при окислении самих продуктов хлорметилирования), выход терефталевой кислоты составляет всего 39,2%. Из этих данных следует, что при хлорметилировании толуола получается смесь ксилилхлоридов, содержащая 48,3% пара-изомера и 51,7% орто-изомера. Изофталевая кислота, соответствующая мета-изомеру, ни в одном опыте не была обнаружена.

При окислении смеси ксилиловых спиртов после предварительного вымораживания определенного количества чистого пара-изомера были получены аналогичные результаты (найдено 48,6% пара-изомера и 51,4% орто-изомера). Эти расчеты основываются на том хорошо известном и проверенном нами экспериментально факте, что при окислении хромовым ангидридом лишь пара- и мета-изомеры дают с высоким выходом (80—85%) соответствующие фталевые кислоты (терефталевую и изофталевую), в то время как орто-изомеры при таком окислении полностью разрушаются и совершенно не дают фталевой кислоты. Серия опытов по окислению с различным избыточным количеством хромового ангидрида дала совпадающие результаты. Полученные нами данные находятся в соответствии с процентным составом смеси ксилихлоридов, определенным физическими методами термического анализа (53,2% орто-изомера) [6] и вискозиметрии (~50% орто-изомера) [11].

С целью прямого определения орто-изомера в продуктах хлорметилирования толуола проводилось окисление смеси ксилилхлоридов до фталевых кислот разбавленной азотной кислотой при температуре 200° [13]. При этом образуется с общим выходом 81% смесь фталевых кислот, из которой была выделена фталевая кислота с выходом 32% и терефталевая кислота с выходом 49%.

В отличие от хромового ангидрида разбавленная азотная кислота при высоких температурах (~200°) позволяет достаточно гладко окислять во фталевую кислоту также и орто-изомеры

$$CH_3C_6H_5 \xrightarrow[HCl]{CH_2O} \begin{cases} CH_3-C_6H_4-CH_2Cl \ (48\%) \xrightarrow{HNO_3} CH_3-C_6H_4-COOH \xrightarrow{HNO_3} HOOC-C_6H_4-COOH \\ o\text{-}CH_3C_6H_4CH_2Cl \ (52\%) \xrightarrow{HNO_3} o\text{-}CH_3C_6H_4COOH \xrightarrow{HNO_3} o\text{-}C_6H_4(COOH)_2 \end{cases}$$

Окисление смеси ксилилхлоридов кипячением с разбавленной азотной кислотой привело к соответствующей смеси толуиловых кислот, из которой путем кристаллизации кальциевых солей [14] были выделены орто- и паратолуиловые кислоты. Окисление полученной смеси толуиловых кислот хромовым ангидридом привело к терефталевой кислоте в количестве, отвечающем содержанию пара-изомера в исходной смеси ксилилхлоридов (~48%).

Использованный метод установления соотношения изомеров, получаемых при хлорметилировании толуола, позволяет быстро получать данные о составе смеси, так как, проведя один раз сравнительное окисление с чистым пара-изомером, в дальнейшем достаточно определять выход терефталевой кислоты, получаемой непосредственно окислением смеси ксилилхлоридов. Таким образом было показано, что при хлорметилировании толуола параформом или формалином в среде концентрированной соля-

ной кислоты, а также в присутствии катализатора образуется одна и та же смесь ксилилхлоридов, содержащая 48% пара-изомера и 52% орто-изомера. Была предпринята попытка сдвинуть соотношение образующихся изомеров в сторону пара-изомера. С этой целью толуол хлорметилировался в присутствии других катализаторов, таких как $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SiCl_4$, H_2SO_4. Оказалось, что такая замена хлористого цинка не приводит практически к сдвигу в соотношении изомеров, снижая, однако, выход ксилилхлоридов (~40% при использовании $SnCl_4$ и $SiCl_4$ и еще более низкий выход в других случаях). Этот результат находится в соответствии с выводом одной из недавно опубликованных работ [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорметилирование толуола в присутствии хлористого цинка в избытке углеводорода

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, трубкой для пропускания газа и эффективной мешалкой, помещено 200 *г* толуола, 15 *г* (0,5 *мол*) параформа и 8,5 *г* безводного хлористого цинка. В интенсивно перемешиваемую смесь в течение 20 *мин* пропускался быстрый ток хлористого водорода. При этом температура реакционной смеси достигала 50°. После окончания пропускания хлористого водорода реакционная смесь перемешивалась при 50° в течение часа. Затем толуольный слой тщательно промывался водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой. После сушки над хлористым кальцием и отгонки избытка толуола выделено 50 *г* (71,5%) смеси орто- и параксилилхлоридов с т. кип. 78—80° (10 *мм*). Получено также 9,6 *г* дитолилметанов с т. кип. 140—145° (7 *мм*).

Хлорметилирование толуола в среде концентрированной соляной кислоты без хлористого цинка

В интенсивно перемешиваемую смесь 138 *г* толуола, 58,5 *г* параформа и 180 *мл* концентрированной соляной кислоты пропускался хлористый водород в течение 25 *ч* при 55°. Затем органический слой тщательно промывался водой, раствором бикарбоната натрия и сушился над хлористым кальцием. В результате разгонки получено небольшое количество непрореагировавшего толуола и 148,7 г. смеси орто- и параксилилхлоридов с т. кип. 96—97° (26 *мм*). Выход 70,5%, считая на введенный в реакцию толуол.

Омыление смеси орто- и параксилилхлоридов

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещено 30 *г* смеси описанных выше ксилилхлоридов, 100 *мл* воды и 15 *г* мела. Содержимое колбы кипятилось при интенсивном перемешивании в течение 25 *ч*. Образующаяся смесь ксилиловых спиртов экстрагировалась дихлорэтаном и сушилась над поташом. После отгонки растворителя продукт перегнан в вакууме и при этом получено 19,7 *г* (77%) смеси орто- и параксилиловых спиртов с т. кип. 120—122° (24 *мм*). При многократном вымораживании из этой смеси выделено 5,4 *г* чистого параксилилового спирта, который после перекристаллизации из воды плавился при 58—59°.

При омылении ксилилхлоридов содой или поташом наблюдалось появление фракции с т. кип. 170—173° (5 *мм*), из которой был выделен парадиксилиловый эфир с т. пл. 58—60° [15].

Окисление ксилилхлоридов и ксилиловых спиртов хромовым ангидридом

а) 4,1 *г* описанной выше смеси орто- и параксилилхлоридов, 30 *г* хромового ангидрида, 90 *мл* воды, 90 *мл* уксусной кислоты и 30 *мл* серной

кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки выделившихся кристаллов получено 2 *г* (41%) терефталевой кислоты, диметиловый эфир которой плавился при 141—142° и не дал депрессии с известным образцом.

Другие опыты окисления проводились в строго идентичных условиях и при этом получены следующие результаты:

б) При окислении 3,56 *г* чистого параксилилового спирта с т. пл. 58—59° получено 3,93 *г* (81,2%) терефталевой кислоты.

в) При окислении 3,56 *г* смеси ксилиловых спиртов, отвечающей смеси исходных ксилилхлоридов, получено 1,90 *г* (39,2%) терефталевой кислоты.

г) При окислении 3,56 *г* смеси ксилиловых спиртов, оставшейся после вымораживания чистого параизомера, получено 1,11 *г* (22,9%) терефталевой кислоты.

д) При окислении 3,97 *г* смеси толуиловых кислот, полученной путем окисления исходной смеси ксилилхлоридов разбавленной азотной кислотой (см. ниже), выделено 1,90 *г* (39,2%) терефталевой кислоты.

Во всех перечисленных опытах получающаяся терефталевая кислота идентифицировалась через ее диметиловый эфир, плавящийся при 141—142° и не дающий депрессии с известным образцом.

Этерификация терефталевой кислоты

1 *г* терефталевой кислоты, 15 *мл* метанола и 1,5 *мл* концентрированной серной кислоты кипятились с обратным холодильником в течение 10 *ч*. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из метанола. Получен 1 *г* (91%) диметилового эфира с т. пл. 141—142°, не давшего депрессии с известным образцом.

Окисление смеси ксилилхлоридов разбавленной азотной кислотой при 200°

Во вращающийся автоклав емкостью в 200 *мл* загружено 3,5 *г* смеси ксилилхлоридов и 84 *мл* 10%-ной азотной кислоты. Перемешивание продолжалось 1,5 *ч* при температуре 200°. По охлаждении автоклава выделено 2,02 *г* не растворяющейся в воде терефталевой кислоты, которая была идентифицирована получением диметилового эфира с т. пл. 141—142°. Из маточного раствора путем упаривания и перекристаллизации из 5%-ной соляной кислоты выделено 1,3 *г* фталевой кислоты, анилид которой плавился при 209—210° и не дал депрессии с известным образцом. Суммарный выход кислот 3,32 *г* (81%).

Окисление смеси ксилилхлоридов до толуиловых кислот

50 *г* смеси ксилилхлоридов и 1700 *мл* 5%-ной азотной кислоты кипятились в колбе с обратным холодильником в течение 50 *ч*. Выпавшие после охлаждения кристаллы толуиловых кислот отфильтрованы, перекристаллизованы из воды и высушены в эксикаторе. Выход 37,1 *г* (76,6%).

Полученная смесь толуиловых кислот разделялась при помощи кальциевых солей, которые получались действием гидроокиси кальция. При кипячении с водой кальциевая соль ортотолуиловой кислоты переходит в раствор, а оставшаяся кальциевая соль паратолуиловой кислоты отфильтровывалась. Маточный раствор упаривался досуха, остаток дважды перекристаллизовывался из спирта и при этом выделялась кальциевая соль ортотолуиловой кислоты. Полученные кальциевые соли толуиловых кислот обрабатывались разбавленной соляной кислотой, свободные то-

луиловые кислоты перекристаллизовывались из воды и сушились в вакуум-эксикаторе. Таким образом, из 5 *г* описанной выше смеси толуиловых кислот было выделено 0,5 *г* чистой ортотолуиловой кислоты с т. пл. 102—103° и 0,9 *г* паратолуиловой кислоты с т. пл. 179—180°, не давших депрессии с известными образцами.

ВЫВОДЫ

Детально исследована реакция хлорметилирования толуола и методом окисления показано, что при этом образуется смесь орто- и параксилилхлоридов почти в равных соотношениях, которые практически не зависят от условий реакции (катализатор, температура, растворитель и т. п.).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ginsburg, W. H. C. Rueggeberg, I. D. Tharp, H. A. Nottorf Ind. Eng. Chem. **38**, 478 (1946).
2. H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc. **117**, 510 (1920).
3. M. G. Blanc, Bull. [4] **33**, 313 (1923).
4. E. Tschunker, F. Eichler, Ам. пат. 1727682; C. A., **23**, 5196 (1929).
5. П. П. Шорыгин и С. А. Скоблинская, ЖОХ **6**, 1578 (1936).
6. P. Hill, W. F. Short, J. Chem. Soc. **1935**, 1124.
7. G. Durzens, C. r. **208**, 818 (1939).
8. Kogaku Jho, Kushu Univ. **24**, 16 (1951); C. A. **47**, 4867 (1953).
9. H. C. Brown, K. L. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **75**, 6292 (1953).
10. E. Profft, Chem. Techn. **5**, N 9, 503 (1953).
11. N. Rabjohn, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5479 (1954).
12. G. Lock, Ber. **74**, 1568 (1941).
13. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. В. Семеновский, ДАН **99**, № 6. 1003 (1954).
14. R. Fittig, W. Ramsay, Ann. **168**, 246 (1873).
15. Н. Павловский, ЖРФХО, **43**, 214 (1911).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ШИХИЕВ и Н. В. КОМАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 3. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ γ-ГИДРОКСИПРОПИЛТРИМЕТИЛ- И МЕТИЛДИЭТИЛСИЛАНОВ

В настоящее время большой теоретический и практический интерес представляют простые виниловые эфиры органических [1] и кремнеорганических [2] спиртов. В предыдущих исследованиях нами был синтезирован виниловый эфир γ-гидроксипропилтриметилсилана [2] и проведены некоторые его превращения [3]. Кроме того, было показано, что при взаимодействии простых виниловых эфиров с силанолами [4] и кремнеорганическими спиртами [5] образуются соответствующие кремнеорганические ацетали, а при взаимодействии с органическими кислотами [1] — неполные ацилали.

В настоящем исследовании, с целью изучения реакционной способности и доказательства строения полученных виниловых эфиров кремнеорганических спиртов, мы провели на их основе синтез и сравнительное изучение свойств кремнеорганических ацеталей и ацилалей. Реакции протекают по следующей схеме:

$$(CH_3)_3Si{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH{=}CH_2 + \xrightarrow{(CH_3)_2C(OH){-}C\equiv CH} CH_3{-}CH\begin{cases} OC(CH_3)_2{-}C\equiv CH \\ O(CH_2)_3Si(CH_3)_3 \end{cases} \quad (I)$$

$$\xrightarrow{C_4H_9OH} CH_3{-}CH\begin{cases} OC_4H_9 \\ O(CH_2)_3Si(CH_3)_3 \end{cases} \quad (II)$$

$$\xrightarrow{RCOOH} CH_3{-}CH\begin{cases} OCOR \\ O(CH_2)_3Si(CH_3)_3 \end{cases} \quad (III)$$

где $R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7-*i*

$$(C_2H_5)_2(CH_3)Si{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH{=}CH_2 + \xrightarrow{(CH_3)_3SiCH_2-CH_2-CH_2OH} CH_3{-}CH\begin{cases} O(CH_2)_3Si(CH_3)_3 \\ O(CH_2)_3Si(C_2H_5)_2CH_3 \end{cases} \quad (IV)$$

$$\xrightarrow{(C_2H_5)_2(CH_3)SiCH_2-CH_2-CH_2OH} CH_3{-}CH\begin{cases} O(CH_2)_3Si(C_2H_5)_2CH_3 \\ O(CH_2)_3Si(C_2H_5)_2CH_3 \end{cases} \quad (V)$$

Строение одного из ацеталей (IV) доказано его синтезом двумя различными путями по схеме:

$$(CH_3)_3Si(CH_2)_3-O-CH{=}CH_2 \xrightarrow{(C_2H_5)_2Si(CH_3)(CH_2)_3OH} CH_3-CH\begin{cases}O(CH_2)_3Si(CH_3)_3\\ O(CH_2)_3Si(C_2H_5)_2CH_3\end{cases}$$

$$(C_2H_5)_2Si(CH_3)(CH_2)_3-O-CH{=}CH_2 \xrightarrow{(CH_3)_3Si(CH_2)_3OH} CH_3-CH\begin{cases}O(CH_2)_3Si(CH_3)_3\\ O(CH_2)_3Si(C_2H_5)_2CH_3\end{cases}$$

Следует отметить, что химизм и реакционная способность кремнеорганических ацеталей в литературе не описаны, а о кремнеорганических ацилалях вообще нет никаких данных. Мы считаем, что механизм образования кремнеорганических ацеталей и ацилалей, исходя из виниловых эфиров кремнеорганических спиртов, органических кислот и спиртов, аналогичен механизму образования соответствующих органических ацеталей и ацилалей [1], который можно представить в виде следующей схемы:

$$R_3Si(CH_2)_3-O-CH{=}CH_2 + R'COOH \rightarrow CH_2{=}CH-\overset{\vdots}{O}(HOCOR')-(CH_2)_3SiR_3 \rightarrow CH_3-CH\begin{cases}OCOR'\\ O(CH_2)_3SiR_3\end{cases}$$

$$R_3Si(CH_2)_3-O-CH{=}CH_2 \xrightarrow[Hx]{R''OH} [CH_2{=}CH-\overset{\vdots}{O}(H)-(CH_2)_3SiR_3]_x \xrightarrow{R''OH}$$

$$\rightarrow [CH_2{=}CH-\overset{\vdots}{O}(H)-(CH_2)_3SiR_3]OR'' \rightarrow CH_3-CH\begin{cases}OR''\\ O(CH_2)_3SiR_3\end{cases}$$

Полученные нами кремнеорганические ацетали и ацилали представляют собой бесцветные жидкости приятного запаха, не растворимые в воде и сравнительно более стойкие, чем их органические аналоги. Как известно [6], органические ацетали легко гидролизуются в присутствии следов минеральных кислот, в то время как гидролиз соответствующих кремнеорганических ацеталей в этих условиях протекает лишь на 5—12%. Что касается свойств органических и кремнеорганических ацилалей, то следует указать, что последние являются также более устойчивыми и труднее гидролизуются в присутствии минеральных кислот. Для полного гидролиза кремнеорганических ацеталей и ацилалей необходимы более жесткие условия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана

К гриньяровскому реагенту, приготовленному из 34,5 *г* (1,42 *г-мол*) магния и 213,5 *г* метилхлорметилдиэтилсилана с т. кип. 155° (752 *мм*), n_D^{29} 1,4405, при охлаждении и энергичном перемешивании было прибавлено 126 *г* (2,85 *г-мол*) сухой окиси этилена. При этом температура реакционной смеси поддерживалась не выше + 9°. После этого реакционная смесь перемешивалась еще 2,5 *ч* и оставлялась на ночь. На следующий день полученный комплекс после 8-часового нагревания при 35° разлагался сначала сырым эфиром, а затем 10%-ной соляной кислотой. Эфирный слой отделялся от водного, последний дважды экстрагировался эфиром. Эфирный слой и вытяжки промывались 1%-ным водным раствором соды, затем водой, сушились над прокаленным поташом и перегонялись.

После двукратной перегонки выделено 97,2 *г* вещества с т. кип. 98° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 0,8489; найдено *MR* 50,28; вычислено для $C_8H_{20}SiO$ *MR* 50,35; найдено *M* 169,0; 164,8; вычислено *M* 160,3

	Найдено %:	C 60,24; 60,18;	H 12,52; 12,74;	Si 18,29
$C_8H_{20}SiO$.	Вычислено %:	C 59,94;	H 12,57;	Si 17,5

Полученные данные соответствуют γ-гидроксипропилметилдиэтилсилану, средний выход которого из ряда опытов составляет 42%.

2. Синтез винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана

$$CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Si(C_2H_5)_2(CH_3)$$

В стальной вращающийся автоклав емкостью 0,5 *л* было загружено 55 *г* γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана и 7,5% алкоголята калия (1,054 *г* металлического калия). Продуванием ацетилена из автоклава был вытеснен воздух, автоклав заполнен ацетиленом под давлением 18 *атм* и нагрет в течение 5 *ч* при 170—180°. После охлаждения автоклава до комнатной температуры в него была подана вторая порция ацетилена. Эта операция повторялась до прекращения поглощения ацетилена. При разгрузке автоклава выгружено 64,5 *г* темнокоричневой жидкости приятного эфирного запаха; жидкость переносилась в колбу Фаворского, перегонялась при уменьшенном давлении и обрабатывалась металлическим натрием для связывания непрореагировавшего спирта. При фракционировании полученного продукта получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 75—83° (9 *мм*); 4,8 *г*; n_D^{20} 1,4385
Фр. II, т. кип. 83—85° (9 *мм*); 28,3 *г*; n_D^{20} 1,4415
Фр. III, т. кип. 85—88° (9 *мм*); 14,7 *г*; n_D^{20} 1,4420
Кубовый остаток 2,1 *г*

Фракции II и III объединялись вместе, обрабатывались металлическим натрием и перегонялись. В результате перегонки получено 41,5 *г* вещества с т. кип. 82—83° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4415; d_4^{20} 0,8326; найдено *MR* 59,80; вычислено для $C_{10}H_{22}SiO$ *MR* 59,36

	Найдено %:	C 64,05; 64,20;	H 12,11; 11,95;	Si 15,80; 15,98
$C_{10}H_{22}SiO$.	Вычислено %:	C 64,45;	H 11,00;	Si 15,06

Приведенные данные отвечают виниловому эфиру γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана, средний выход которого из ряда опытов составляет 68%. Виниловый эфир γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана представляет собой бесцветную, легко подвижную жидкость очень приятного запаха, не растворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях, обесцвечивает бромную воду, легко полимеризуется под действием следов 5%-ного раствора $FeCl_3$ и дает другие реакции, характерные для простых виниловых эфиров, которые изучаются.

3. Гидролиз винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана

Гидролиз полученного винилового эфира производился бисульфитным методом [6]. В ампулу емкостью 150 *мл* помещалось 20 *мл* 2%-ной H_2SO_4 и навеска исследуемого эфира, ампула запаивалась и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 6 *ч*. После охлаждения содержимое ампулы количественно переносилось в мерную колбу на 200 *мл* и доба-

влением дестиллированной воды раствор доводился до метки. После хорошего перемешивания производилось определение содержания ацетальдегида; для этого к 50 *мл* приготовленного раствора прибавлялось 15 *мл* 0,1 *N* раствора бисульфита, смесь тщательно перемешивалась и после 15-минутного стояния избыток бисульфита оттитровывался 0,1 *N* раствором иода.

Результаты гидролиза винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана; найдено эфира в %; 96,21; 95,80; 95,85.

4. Синтез триметилсилилпропилметилдиэтилсилилпропилацеталя

$$CH_3-CH\begin{cases}OCH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3\\ OCH_2-CH_2-CH_2-Si(C_2H_5)_2CH_3\end{cases}$$

К смеси 7,45 *г* (0,04 *г-мол*) винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана [т. кип. 82—83° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4415] и 5,28 *г* (0,04 *г-мол*) γ-гидроксипропилтриметилсилана (т. кип. 79—80° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4296 при энергичном перемешивании при 18° прибавлялось 0,02 *мл* концентрированной соляной кислоты. Температура реакционной смеси поднялась до 53°. После этого реакционная смесь нагревалась 30 *мин* при 65° и была оставлена на ночь. На следующий день она нейтрализовалась поташом и фракционировалась

Фр. I, т. кип. 50—100° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4401; 1,1 *г*
Фр. II, т. кип. 101—131° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4418; 2,4 *г*
Фр. III, т. кип. 132—133° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4429; 7,36 *г*
Кубовой остаток, т. кип. 133° (2 *мм*); 1,5 *г*

После повторной перегонки фракций II и III выделено 8,65 *г* (выход 69%) вещества с т. кип. 131—132° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 0,8582; найдено *MR* 98,39; вычислено для $C_{16}H_{38}Si_2O_2$ *MR* 99,01

Найдено %: C 59,93; 59,87; H 11,93; 12,04; Si 17,37; 17,00
$C_{16}H_{38}Si_2O_2$. Вычислено %: C 60,30; H 12,02; Si 17,63

Вышеприведенные данные соответствуют триметилсилилпропилметилдиэтилсилилпропилацеталю.

5. Синтез триметилсилилпропилметилдиэтилсилилпропилацеталя

Взаимодействием 6,32 *г* (0,04 *г-мол*) винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана (т. кип. 61° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4265 и 6,40 *г* (0,04 *г-мол*) γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана с т. кип. 98—99° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4430 в аналогичных условиях получено 7,95 *г* (62,5%) вещества с т. кип. 140—141° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4425; d_4^{20} 0,8589; найдено *MR* 98,26; вычислено для $C_{16}H_{38}Si_2O_2$ *MR* 99,01. По физико-химическим константам полученное вещество идентично триметилсилилпропилметилдиэтилсилилпропилацеталю, полученному другим путем в предыдущем опыте.

В аналогичных условиях по вышеприведенной методике получены другие кремнеорганические ацетали (табл. 1, 2).

Таблица 1

Физико-химические константы полученных соединений

Формула	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	C в % найдено	C в % вычисл.	H в % найдено	H в % вычисл.	Si в % найдено	Si в % вычисл.	Выход в %
$(C_2H_5)_2Si(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2OH$	102—103 (12)	1,4452	0,8489	50,28	50,35	60,24 60,18	59,94	12,52 12,74	12,57	18,29 18,49	17,5	42
$(C_2H_5)_2Si(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH=CH_2$	98 (10) 82—83 (8)	1,4415	0,8326	59,80	59,36	64,05 64,20	64,45	12,11 11,94	11,90	15,80 15,98	15,06	68
$CH_3-CH(O-C_4H_9)(O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3)$	102 (10)	1,4253	0,8420	70,62	70,86	62,11 62,34	62,01	11,96 12,08	12,10	11,43 11,49	12,07	68,2
$CH_3-CH(O-C(CH_3)_2-C\equiv CH)(O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3)$	105—107 (7,5)	1,4319	0,8580	74,44	73,88	64,32 64,55	64,41	10,90 10,84	10,81	10,53 10,72	11,57	56
$CH_3-CH(O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3)(O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(C_2H_5)_2CH_3)$	140—141 (3)	1,4425	0,8589	98,26	99,01	59,87 59,93	60,30	12,04 11,93	12,02	17,00 17,37	17,63	61,5
$CH_3-CH(O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(C_2H_5)_2CH_3)(O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(C_2H_5)_2CH_3)$	156—157 (2)	1,4492	0,8666	107,42	108,27	61,96 61,91	62,31	12,19 12,23	12,20	16,25 16,46	16,19	62,2
$CH_3-CH(O-CO-CH_3)(O-CH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3)$	92—93 (8)	1,4218	0,9027	61,44	61,60	55,36 55,27	54,97	10,35 10,34	10,11	12,61 12,84	12,85	59,2
$CH_3-CH(O-COCH_2CH_3)(O-CH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3)$	99—100 (7)	1,4242	0,8979	66,23	66,07	56,66 56,75	56,85	10,40 10,38	10,41	12,01 12,26	12,08	73,2
$CH_3-CH(O-CO-CH(CH_3)_2)(O-CH_2-CH_2=CH_2Si(CH_3)_3)$	110—111 (7)	1,4262	1,8935	70,51	70,86	58,36 58,22	58,48	10,56 10,44	10,64	11,48 11,50	11,40	64

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Степень гидролиза в %		
		в обычных условиях, 30 *мин*	при встряхивании, 24 *ч*	при кипячении, 6 *ч*
1	$O-C_4H_9$ CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$	15,90 16,50		96,63 97,41
2	$CH_3\ CH_3$ $O-C-C\equiv CH$ CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$	13,60 13,56		97,06 98,50
3	$O-Si-(C_2H_5)_3$* CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3$	10,29 11,16	58,07 62,93	84,57 84,68
4	$O-CH_2-Si(CH_3)_3$ * CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$	5,72 6,21	52,67 54,91	63,81 64,77
5	$O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$ CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(C_2H_5)_2(CH_3)$	5,38 6,09	31,01 35,40	60,39 61,48
6	$O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$ * CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3$	3,73 4,14	21,84 26,69	40,76 41,60
7	$O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(C_2H_5)_2(CH_3)$ CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2Si(C_2H_5)_2(CH_3)$	3,26 3,92	20,38 22,93	28,93 29,96
8	$O-CO-CH_3$ CH_3-CH $O-CH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3$	40,58 41,61		100,90 101,30
9	$O-CO-CH_2-CH_3$ CH_3-CH $OCH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3$	20,65 21,53		99,60 100,81
10	$O-CO-CH_2-CH-(CH_3)_2$ CH_3-CH $OCH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3$	15,84 18,22		100,90 101,10

* Описаны нами в предыдущем сообщении [3].

6. Синтез триметилсилилпропоксиэтилиденацетата

$$CH_3-CH(OCOCH_3)(OCH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3)$$

В трехгорлую колбу емкостью 25 *мл*, снабженную термометром, мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником было помещено 4,95 *г* (0,03 *г-мол*) винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана [т. кип. 61° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4265] и 1,8 *г* (0,03 *г-мол*) ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивалась в течение 3 *ч* при комнатной температуре, при этом никаких признаков реакции не наблюдалось. Тогда реакционная смесь нагревалась при 65° в течение 30 *ч* (до исчезновения резкого запаха уксусной кислоты). После этого при перегонке под вакуумом получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 25—95° (13 *мм*); n_D^{20} 1,3820; 0,7 *г*
Фр. II, т. кип. 96—101° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4212; 0,6 *г*
Фр. III, т. кип. 102—104° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4219; 3,5 *г*
Кубовый остаток, т. кип. 104° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4335; 1,4 *г*

Фракция I не исследовалась. При повторной перегонке фракций II и III выделено 3,9 *г* (59,5%) вещества с т. кип. 92—93° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4218; d_4^{20} 0,9027; найдено *MR* 61,44; вычислено для $C_{10}H_{22}SiO_3$ *MR* 61,60

Найдено %: C 55,36; 55,27; H 10,35; 10,34; Si 12,61; 12,84
$C_{10}H_{22}SiO_3$. Вычислено %: C 54,97; H 10,11; Si 12,85

Полученные данные соответствуют триметилсилилпропоксиэтилиденацетату.

Аналогичным путем получены еще два неполных кремнеорганических ацилаля, физико-химические константы которых приведены в табл. 1. Результаты гидролиза ацеталей и ацилалей 2%-ной серной кислотой, определенные бисульфитным методом [6] в различных условиях, приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован виниловый эфир γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана по видоизмененной методике Фаворского — Шостаковского.
2. Изучены реакции взаимодействия виниловых эфиров γ-гидроксипропилтриметил- и метилдиэтилсиланов с водой, органическими и кремнеорганическими спиртами и органическими кислотами.
3. Впервые получены и описаны γ-гидроксипропилметилдиэтилсилан, виниловый эфир γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана, четыре кремнеорганических ацеталя и три ацилаля.
4. Установлено, что в соответствующих условиях виниловый эфир γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана и кремнеорганические ацетали и ацилали гидролизуются труднее, нежели их органические аналоги.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 745.
3. И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, ДАН 108, № 2, 279 (1956).
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, М. В. Власов и В. И. Беляев, ДАН АзССР № 7, 473 (1954).
5. И. А. Шихиев, ДАН АзССР № 4, 243 (1955).
6. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и Ю. И. ХУРГИН

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 4. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА И АНГИДРИДА N-КАРБОКСИГЛИЦИНА

Конденсация ангидридов N-карбокси-α-аминокислот и эфиров аминокислот применялась Весселп и Зигмундом [1] и Бейли [2] для получения ди- и трипептидов. Небольшой выход пептидов заданного строения, а также появление побочных продуктов (дикетопиперазинов и высших пептидов) значительно ограничили распространение этого метода.

В нашем исследовании была проведена совместная поликонденсация этилового эфира глицина и ангидрида N-карбоксиглицина, для которой предполагается взаимное инициирование. Первичным процессом (1) является инициирование распада ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты аминной группой эфира соответствующей аминокислоты. Образование пептидной связи за счет ангидрида N-карбоксиаминокислоты сопровождается выделением двуокиси углерода, служащей инициатором при поликонденсации эфира аминокислоты (2). Процесс (2) сопровождается выделением спирта, который в свою очередь является вторым инициатором поликонденсации ангидрида N-карбоксиглицина (3). Совместная поликонденсация характеризуется увеличением концентрации инициаторов и поэтому она может быть отнесена к аутокаталитическим процессам. Схему взаимного инициирования можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{l} R-CH-C(=O)-O-C(=O)-NH \text{ (цикл)} \longrightarrow -NHCHRCO- \\ \uparrow 1 \quad\quad 3 \; (R'OH), \; CO_2 \\ H_2N\cdot CHRCOOR' \longrightarrow -NHCHRCO- \end{array}$$

Нами был исследован химический состав продуктов совместной поликонденсации, полученных в одинаковых температурных условиях (40°, 4 *ч*) при различных относительных концентрациях этилового эфира глицина и ангидрида N-карбоксиглицина, которые характеризуются в дальнейшем отношением молярных концентраций ангидрида и этилового эфира глицина (А/Э). Хроматографическое исследование продуктов совместной поликонденсации показало, что в ходе реакции образуются эфиры пептидов, а свободных пептидов обнаружено не было, что дает возможность высказать предположение о том, что наращивание пептидной цепи происходит с аминного конца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

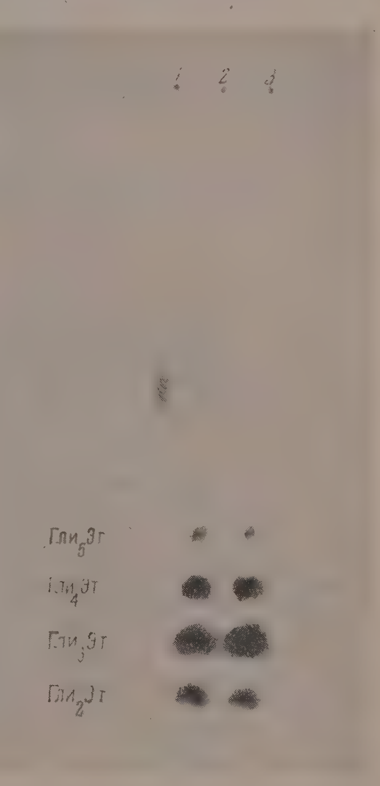
Реакция совместной поликонденсации ангидрида N карбоксиглицина и этилового эфира этой же аминокислоты производилась как в блоке, путем растворения соответствующей навески одного мономера в другом, так и в растворе указанных мономеров в абсолютном диоксане. При проведении реакции в блоке реакционный сосуд помещался в термостат при температуре 40°. ±0,1 на 4 *ч*, а при совместной поликонденсации в растворе ангидрида N карбоксиглицина и этилового эфира глицина реакция длилась при той же температуре в течение 12 *ч*.

Поликонденсация в блоке производилась при А/Э 0,02; 0,04; 0,067; 0,08; 0,168; 0,233, а при поликонденсации этих мономеров в растворе отношения были: 0,1; 0,25; 0,45; 0,66; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 9,0.

По окончании реакции в блоке реакционная смесь охлаждалась, осадок растирался в абсолютном серном эфире, твердая часть отфильтровывалась и промывалась снова абсолютным эфиром.

Продукты реакции совместной поликонденсации ангидрида N-карбоксиглицина и этилового эфира гликоколя в растворе после удаления диоксана в вакууме при 40° обрабатывали так же, как и в первом случае.

В объединенном фильтрате определялось содержание не вступившего в реакцию этилового эфира глицина по методике, описанной ранее [3]. В этом же фильтрате производилась проба на ангидрид N-карбоксиглицина по Бергеру, Села и Качальскому [4]. Хроматографическое исследование эфирного фильтрата показало, что он содержит этиловый эфир глицина и следы этилового эфира глицилглицина. Ангидрида N-карбоксиглицина во всех случаях не обнаруживалось. Полимер, содержащий эфиры пептидов различной длины, исследовался по разработанному ранее методу дифференцированного титрования [5] на содержание эфиров триглицина, «тетрапептидной» фракции и дикетопиперазина [6]. Продукты совместной поликонденсации в блоке были исследованы методом распределительной хроматографии на бумаге. Хроматограммы были проведены в системах бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5) и фенол — вода (4 : 1) на хроматографической бумаге ленинградской фабрики Гознак.



Фиг. Хроматографическое разделение на бумаге продуктов совместной поликонденсации этилового эфира глицина и ангидрида N-карбоксиглицина в системе бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5) после трехкратного проявления: *1* — смесь глицина и глициловых ди-, три-, тетра-, пента- и гексапептидов; *2* — продукт совместной поликонденсации этилового эфира, глицина и ангидрида N-карбоксиглицина (А/Э 0,08; 40°; 4 *ч*); *3* — продукт поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии CO_2 [3] и ($[CO_2]$/Э 0,08, 4 *ч*, 40°)

В первой системе хорошо разделяются эфиры пептидов глицина. Свободные пептиды и глицин имеют малые R_F и не делятся в этой системе. Пептиды и глицин в продуктах конденсации не обнаружены. Кроме того, была проведена хроматограмма по методу Кейля [7], при этом также не было найдено свободных пептидов. Хроматограммы окрашивались по Райдону и Смиту [8], путем обработки хлорированных хроматограмм в растворе *о*-толидина и KJ [9] (фигура).

Исследование полученных полимеров показало, что в них не содержится ангидрида N-карбоксиглицина. Содержание эфиров трипептидов изменяется от 10,2 до 33,6%. Содержание эфиров тетрапептидов и более высоких пептидов колеблется от 20,10 до 48,35%. Дикетопиперазины присутствуют в полимерах в зависимости от А/Э от 16,10% до еле уловимых количеств.

ВЫВОДЫ

1. Проведена совместная поликонденсация ангидрида N-карбоксиглицина и этилового эфира глицина в блоке и в растворе при разных относительных концентрациях. Изучен химический состав этих продуктов.

2. Совместная поликонденсация протекает в условиях взаимного инициирования. В продуктах совместной поликонденсации не обнаружено свободных пептидов и ан-

гидрида N-карбоксиглицина, а имеются соответственные эфиры пептидов и различные количества дикетопиперазинов.

3. Высказано предположение о наращивании пептидной цепи с аминного конца.

Институт органической химии.
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Sigmund, F. Wessely, Z. physiol. chem. **157**, 91 (1926).
2. J. L. Bailey, Nature **164**, 889 (1949); J. Chem. Soc. **1950**, 3461.
3. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 974.
4. A. Berger, M. Sela, E. Katchalski. Anal. Chem. **25**, 1554 (1953).
5. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 625.
6. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 773.
7. Б. Кейл, Сборник чехословацких химических работ **19**, 1006 (1954).
8. H. Rydon, P. W. Smith, Nature **169**, 922 (1952).
9. F. Reindel, W. Hoppe, Ber. **87**, 1103 (1954).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ

О ВЛИЯНИИ ПИРИДИНА НА СКОРОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ТОЛАНА И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ И Pt-ЧЕРНИ

Известно, что пиридин действует не только как каталитический яд при гидрировании, но оказывает влияние также на избирательность действия катализатора [1—3]. Так, в присутствии палладия в пиридиновом растворе тройная связь гидрировалась только до двойной, а в спирте и диоксане — до одинарной [4, 5].

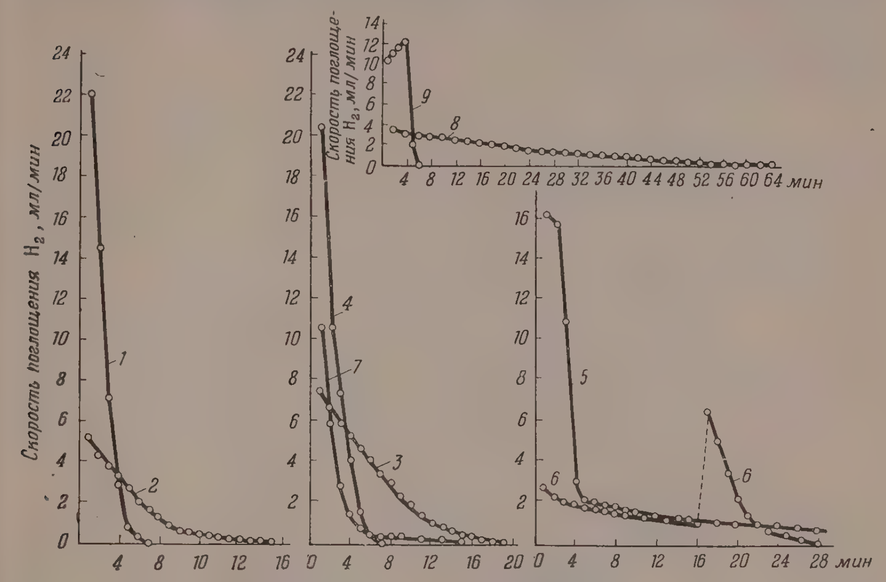
Представлялось интересным изучить влияние пиридина на активность и избирательность действия другого катализатора низкотемпературного гидрирования — скелетного никеля. С этой целью в настоящей работе сравнивались скорости гидрирования толана и циклопентадиена па скелетном никеле в 96%-ном этиловом спирте, в спирте с 10% пиридина, в циклогексане, в циклогексане с 10% пиридина, а также в одном пиридине. Реакции проводились в жидкой фазе при 25° и атмосферном давлении в утке. Условия опытов, приведенные в таблице, обеспечивали протекание реакции в кинетической области. Катализатор готовился выщелачиванием 50%-ного Ni — Al сплава 20%-ной гидроокисью натрия в течение 2 *ч* при 100°. Водород применялся электролитический.

Вначале изучалось гидрирование тройной связи в толане. Результаты опытов приведены в таблице и на фиг. 1. Сравнение кинетических кривых *1* и *2* показывает, что при прибавлении 10% пиридина к спирту или циклогексану скорость гидрирования толана сильно снижается. При этом объем расходуемого водорода (28,5 *мл*) соответствует гидрированию толана до стильбена (опыт 2). Таким образом, в присутствии пиридина скелетный никелевый катализатор также утрачивает способность гидрировать изолированную двойную C = C-связь.

Влияние пиридина на скорость и избирательность гидрирования сопряженных двойных связей никем не изучалось. Недавно нами было показано, что сопряженные двойные связи циклопентадиена на скелетном никелевом катализаторе гидрируются последовательно. Естественно было ожидать, что в присутствии пиридина циклопентадиен будет избирательно гидрироваться на никеле до циклопентена.

На фиг. 1 видно, что скорость присоединения водорода в пиридине (кривая *3*) значительно ниже, чем в спирте (кривая *4*) или циклогексане (кривая *5*). Расход водорода на взятую навеску циклопентадиена (0,002 *г-мол*) составил 49,1 *мл* (опыт 3), что соответствует гидрированию до циклопентена. Дальнейшего поглощения водорода не наблюдалось и после прибавления в раствор 5 *мл* спирта. В смешанном растворителе циклогексан — пиридин (кривая *6*) скорость гидрирования циклопентадиена еще меньше, чем в пиридине. При добавлении 5 *мл* спирта скорость реакции сильно возрастает, и на кривой *6* появляется резко выраженный максимум. Однако и в этом случае циклопентадиен гидрируется только до циклопентена (опыт 6). Аналогичная избирательность наблюдается при гидрировании циклопентадиена в смешанном растворителе спирт — пиридин (кривая 7, опыт 5).

Можно было ожидать, что в присутствии пиридина на скелетном никеле бинарная смесь толана с циклопентадиеном также будет гидрироваться избирательно, т. е. до смеси стильбена с циклопентеном. Судя по расходу водорода, это предположение



Фиг. 1. Гидрирование циклопентадиена (*3—9*) и толана (*1—2*) на скелетном никеле (*1—7*) и Pt-черни (*8—9*); *1, 4, 9* —в этиловом спирте; *2,7,8*—в этиловом спирте с 10% пиридина; *3* — в пиридине; *5* — в циклогексане; *6* — в циклогексане с 10% пиридина.

Таблица

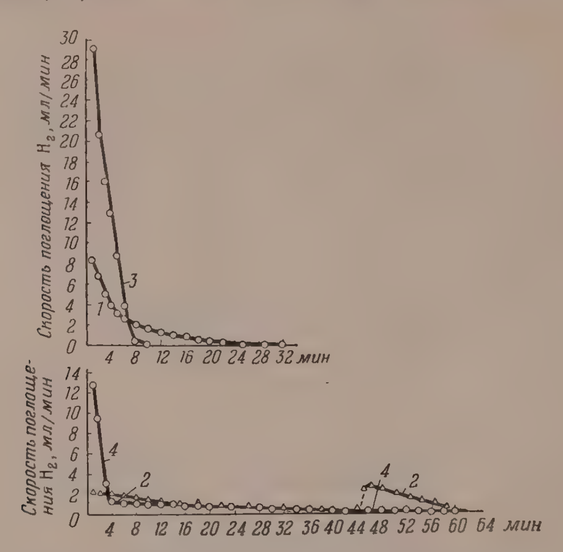
Влияние пиридина на скорость и избирательность гидрирования толана и циклопентадиена в присутствии скелетного никеля и Pt-черни

Условия опыта: навеска никеля — 0,4 *г*; объем растворителя — 10 *мл*; скорость перемешивания 900 качаний в минуту; длина хода качалки — 127 *см*

№ по пор.	Гидрируемые вещества	Вес вещества в *г*	Растворитель	Расход водорода в *мл*		Продолжительность реакции в минутах	
				теорет.	фактич.	общая	полупериод
1	Толан	0,1700	Этиловый спирт . .	48,6	47,8	7	1,1
2	Толан	0,2000	Спирт — пиридин .	57,6	28,5	19	19
3	Циклопентадиен	0,1266	Пиридин	97,6	49,1	19	19
4	Циклопентадиен	0,0628	Этиловый спирт . .	48,6	47,8	7	1,3
5	Циклопентадиен	0,0618	Спирт — пиридин .	48,0	23,9	15	15
6	Циклопентадиен	0,1255	Циклогексан — пиридин	94,0	45,8	28	28
7	Циклопентадиен	0,1236	Циклогексан	92,8	92,1	—	—
8	Смесь циклопентадиена с толаном	0,0624 0,1699	Этиловый спирт . .	48,9 49,3 } 98,2	93,7	10	1,9
9	Смесь циклопентадиена с толаном	0,0628 0,1666	Спирт — пиридин .	48,7 48,1 } 96,8	48,6	32	32
10	Смесь циклопентадиена с толаном	0,0620 0,1692	Циклогексан	49,0 49,6 } 98,6	95,6	40	—
11	Смесь циклопентадиена с толаном	0,0628 0,1673	Циклогексан — пиридин	48,7 48,1 } 96,8	49,0	59	59
12*	Циклопентадиен	0,1254	Спирт — пиридин .	97,1	96,5	64	17
13*	Циклопентадиен	0,1250	Спирт	97,0	93,8	6	2,3

*) В присутствии Pt-черни.

полностью подтвердилось. Кинетические кривые гидрирования бинарных смесей приведены на фиг. 2. Из фиг. 2 видно, что в смешанных растворителях спирт — пиридин (кривая *1*) и циклогексан — пиридин (кривая *2*) скорость реакции значительно ниже, чем в спирте (кривая *3*) или в циклогексане (кривая *4*). Расход водорода в присутствии пиридина (опыты 9, 11) в два раза меньше, чем в отсутствие пиридина (опыты 8, 10).



Фиг. 2. Гидрирование бинарных смесей циклопентадиена с толаном: *1* — в спирте с 10% пиридина; *2* — в циклогексане с 10% пиридина; *3* — в спирте; *4* — в циклогексане

На Pt-черни (0,046 *г*) скорость гидрирования циклопентадиена в смешанном растворителе спирт-пиридин (кривая *8*, фиг. 1) также резко снижается по сравнению со скоростью гидрирования в спирте (фиг. 1, кривая *9*). Однако расход водорода (96,5 *мл*) соответствует исчерпывающему гидрированию циклопентадиена в циклопентан (опыт 12).

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние пиридина на скорость и селективность гидрирования толана и циклопентадиена в присутствии скелетного никелевого катализатора или Pt-черни.

2. Найдено, что в присутствии пиридина на скелетном никелевом катализаторе избирательно гидрируются: толан до стильбена и циклопентадиен до циклопентена. Эта специфичность отравленного катализатора может быть использована для целей очистки промышленных фракций олефиновых углеводородов от диеновых углеводородов и от ацетилена, а также для определения содержания последних в смесях с этиленовыми.

3. В отличие от скелетного никеля на Pt-черни в присутствии пиридина гидрируются обе двойные связи циклопентадиена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Maxted, A. G. Walker, J. Chem. Soc. 1948, 1093.
2. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, под ред. акад. А. А. Баландина и проф. А. М. Рубинштейна, ИЛ, М., 1955, стр. 105.
3. F. F. Diwoky, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 53, 1868 (1931).
4. L. Ruzicka, P. Müller, Helv. 22, 755 (1939).
5. E. B. Hershberg, E. P. Oliveto, C. Gerold, L. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 73, 5073 (1951).

А. М. РУБИНШТЕЙН, В. А. АФАНАСЬЕВ и Н. А. ПРИБЫТКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН ПОВЕРХНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ СМЕШАННЫХ $MgO - Cr_2O_3$-КАТАЛИЗАТОРОВ

Общеизвестно, что смешанные катализаторы представляют подавляющее большинство гетерогенных катализаторов, в особенности — используемых практически; к их числу относятся как металлы на инертных или активных носителях, так и различные смеси окислов или других соединений. В связи с тем, что уже давно установлено, что между активностью и величиной поверхности существует известная связь, выражающаяся в некоторых случаях простых реакций на несмешанных катализаторах прямой пропорциональностью [1], величина поверхности стала одной из важных характеристик катализаторов. Методы определения величины поверхности по изотермам адсорбции инертных газов или паров органических соединений достаточно хорошо разработаны. Однако эти методы, основанные на физической адсорбции, дают величину общей поверхности простых или смешанных катализаторов. Между тем для смешанных катализаторов особенно важно и интересно знать, какая часть поверхности приходится на долю каждого из компонентов.

Для решения этой задачи приходится комбинировать метод физической адсорбции с измерением специфической хемосорбции. Можно констатировать, что до настоящего времени определение величины поверхности компонентов бинарных катализаторов таким путем было сделано в весьма небольшом числе случаев и за одним исключением — лишь для системы металл — носитель, причем общая поверхность чаще всего определялась по низкотемпературной адсорбции азота, а величина поверхности металла — из данных по хемосорбции водорода (Pt) или CO (Ni, Co, Fe). Мы имеем в виду определение величины поверхности Pt в платинированном угле [2—4], Co — на кизельгуре [5], Ni — на окиси алюминия [6], Pt — на сульфате бария [7] и на SiO_2 [8], Fe — в промотированном катализаторе синтеза аммиака [9]. Исключение, о котором мы упомянули выше, т. е. нахождение величины поверхности, занятой окислом, представляет определение распределения промотора — K_2O — в железном катализаторе синтеза аммиака путем измерения физической адсорбции и хемосорбции CO_2 [10]. Этими примерами, пожалуй, и исчерпываются сведения о раздельном определении поверхностей компонентов смешанных катализаторов, содержащиеся в литературе по катализу.

Приведенные данные позволяют придти к выводу, что определение величины поверхности восстановленного металла в смешанном катализаторе указанным выше путем в настоящее время не представляет существенных трудностей. Однако этого отнюдь нельзя сказать не только о более сложных, но даже о бинарных смесях окислов. В литературе не описан ни один из таких примеров не потому, что решение подобной задачи не представляет интереса, а потому, что крайне трудно подобрать вещества, хемосорбируемые в тех или иных условиях только одним из компонентов смешанного катализатора. Именно с таким случаем мы столкнулись в наших исследованиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяя для определения величины поверхности катализаторов метод измерения изотерм адсорбции паров бензола в проточной системе при обыкновенном давлении [11] и сопоставляя получаемые результаты для бинарных катализаторов на основе окиси магния с величинами поверхности, определенными по хемосорбции иода из его раствора в CCl_4 [12], мы нашли систему $MgO - Cr_2O_3$, в которой только один компонент (MgO) хемосорбировал иод. В связи с этим мы поставили опыты по раздельному определению величины поверхности компонентов этого катализатора, приготовив ряд образцов с различным содержанием компонентов; часть из них была приготовлена совместным осаждением 10%-ным аммиаком из смеси растворов нитратов Mg и Cr при комнатной температуре. После отмывки отфильтрованный осадок формовали, сушили при 110—120° и прокаливали на воздухе при 425° 6 *ч* для перевода гидроокисей в окиси. Аналогичным образом готовились и чистые MgO и Cr_2O_3. Три катализатора были приготовлены пропиткой готовой и сформованной MgO различными количествами раствора нитрата хрома с последующим термическим разложением.

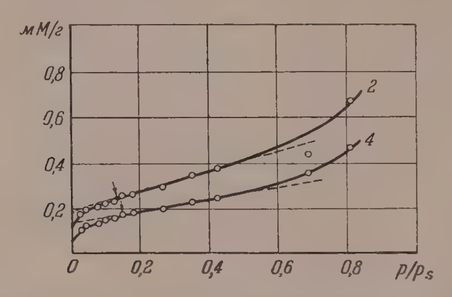
Методика определения величины поверхности по адсорбции паров бензола в проточной системе подробно описана в нашей работе [11]. Определение поверхности по хемосорбции иода MgO-катализаторами [12] проводилось следующим образом: к точной навеске (~1 *г*) катализатора в 200-*мл* колбе с притертой пробкой прибавляли 25 *мл* 0,1 *N* раствора иода в CCl_4, оставляли на 2,5 *ч* в темноте и затем осторожно сливали прозрачную жидкость, не содержавшую взвешенных частиц катализатора, и отбирали от нее 10 *мл* в колбочку, в которую добавляли 15 *мл* спиртового раствора KJ (2 *г* KJ на 300 *мл* C_2H_5OH и 84 *мл* H_2O) и титровали 1,0 *N* гипосульфитом; индикатора не требуется. Параллельно ставился контрольный опыт с раствором J_2 без

катализатора. Определение проводилось каждый раз с несколькими навесками Величина па поверхности, равная иодному числу [12], рассчитывалась по формуле

$$S_и = \frac{a \cdot 2{,}5 \cdot T_{Na_2S_2O_3}}{A},$$

где a — разность между объемами раствора гипосульфита, пошедшего на титрование в контрольном и целевом определении, $T_{Na_2S_2O_3}$ — титр раствора гипосульфита и A — навеска катализатора в граммах. Сопоставление величин, даваемых этим методом, с величинами поверхности, определенными по изотермам адсорбции азота, проведены в работе [12], а по изотермам адсорбции паров бензола — в работе [11], причем установлена хорошая степень совпадения результатов.

В качестве примера приводим фигуру, на которой изображены изотермы адсорбции паров C_6H_6 катализаторами *2* и *4*. В таблице приведены состав и способ приготовления катализаторов, величины поверхности, определенные по хемосорбции иода ($S_и$) и по изотермам адсорбции паров C_6H_6 (S), а также величины поверхности, приходящейся на долю каждого из компонентов катализатора (S с соответствующим индексом). Эти данные показывают, что Cr_2O_3, имевшая $S = 32$ *м²/г*, практически не хемосорбировала иод и, следовательно, иодным методом ее поверхность не определялась. Исходя из этого наблюдения, можно было предполагать, что адсорбция J_2 в указанных условиях позволит определить величину поверхности окиси магния, а $S - S_и$ даст величину поверхности Cr_2O_3 в катализаторе. Действительно, как видно из данных таблицы, $S_и$ для всех смешанных катализаторов меньше, чем S, и с увеличением содержания Cr_2O_3 в смеси неуклонно падает как в ряду пропиточных, так и в ряду совместно осажденных катализаторов.



Таблица

Катализаторы	Состав в мол. %: Cr_2O_3	Состав в мол. %: MgO	S (в м²/г)	$S_и$ (в м²/г)	S_{MgO} (в м²/г)	$S_{Cr_2O_3}$ (в м²/г)	Способ приготовления
1	0	100	—	35	35	—	Осаждением
2	5	95	60	25	25	35	Совместным осаждением
3	5	95	43	23	23	20	Пропиткой
4	10	90	41	21	21	20	Пропиткой
5	20	80	48	12	12	36	Пропиткой
6	90	10	81	46	46	35	Совместным осаждением
7	95	5	79	25	25	54	Совместным осаждением
8	99	1	38	5	5	33	Совместным осаждением
9	100	0	32	0	—	32	Осаждением

Для оценки полученных результатов важно отметить, что они не могли зависеть от характера пористости, так как площадка, занимаемая на поверхности катализатора молекулой иода (21 Å² [12]), меньше, чем площадка, занимаемая молекулой бензола, по ряду литературных данных равная 40 Å². Следовательно, объяснить, что $S_и$ меньше S тем, что часть пор не доступна молекулам иода, невозможно, так как они меньше молекул C_6H_6. Тогда единственное объяснение различий S и $S_и$ то, что только часть поверхности адсорбирует иод и что она образована MgO.

Данные таблицы показывают, что пропиточные катализаторы имели меньшую S, чем осажденные, что вполне понятно ввиду взаимного защитного действия от кристаллизации и спекания, оказываемого друг на друга совместно осаждаемыми ком-

понентами катализаторов. Хотя этот эффект в случае пропитки отсутствовал, некоторое увеличение S по сравнению с S исходной MgO в результате введения второго компонента имело место.

Таким образом, комбинирование метода хемосорбции иода и адсорбции паров C_6H_6 позволило провести раздельное определение величин поверхности компонентов смешанного окисного катализатора. Ранее мы убедились, что наряду с MgO многие окиси хемосорбируют иод из его раствора в CCl_4 [11]. Поэтому полученные в настоящей работе результаты представляются нам интересными в связи с возможностью определения наряду с общей поверхностью поверхности Cr_2O_3 в ряде смешанных катализаторов, содержащих вместо окиси магния другие окислы.

ВЫВОДЫ

В работе предлагается способ раздельного определения поверхностей MgO — Cr_2O_3-катализаторов путем сочетания двух методов определения величины поверхности: по изотермам физической адсорбции паров (C_6H_6) и по хемосорбции иода из раствора в CCl_4.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова и В. Н. Краснопольская, ЖФХ **26**, 492 (1952).
2. А. Н. Фрумкин, С. Д. Левина и С. Зарубина, Z. phys. Chem. **A155**, 41 (1931).
3. Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, Trans. Faraday Soc. **28**, 273 (1932).
4. E. Kovats, P. Platttner, H. Gundthard, Helv. **37**, 997 (1954).
5. R. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2465 (1948).
6. P. Hill, P. Selwood, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2522 (1949).
7. П. Ю. Бутягин, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Карпова, М. 1951.
8. А. П. Карнаухов, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 145.
9. P. Emmet, H. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1553, 2682 (1937).
10. P. Emmett, H. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. **59**, 310 (1937); там же, **62**, 1732 (1940).
11. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1294.
12. A. C. Zetllemoyer, W. C. Walker, Ind. Eng. Chem. **39**, 69 (1947); J. Phys. Coll. Chem., **51**, 763 (1947).

А. А. КОРОТКОВ, С. П. МИЦЕНГЕНДЛЕР

СИНТЕЗ ТОЛУОЛА, МЕЧЕННОГО C^{14}

Для получения толуола-C^{14} предложено несколько путей синтеза, состоящих из 3—4 стадий с выходом 30—50% на исходный активный препарат [1—2]. Очевидно, для этих целей возможно использование методов метилирования бензола и его производных. При метилировании бензола диметилсульфатом и другими алкилирующими агентами в присутствии хлористого алюминия выход толуола, разбавленного большим избытком бензола, сравнительно невысок (59% [3] и 32% [4]). При метилировании бромбензола (через магнийбромбензол) диметилсульфатом требуется избыток последнего, и выход толуола не превышает 41% от теоретически возможного из расчета на взятый бромбензол [5]. При метилировании бромбензола иодистым метилом в присутствии натрия [6] применяют эквимолекулярные количества реагентов. Авторы не указывают выход толуола. Этот способ был нами выбран для получения толуола, меченного C^{14}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение иодистого метила-C^{14}. Иодистый метил-C^{14} получали из метилового спирта-C^{14} и иодистоводородной кислоты. Для синтеза использован с небольшими изменениями микроприбор, применяемый для получения иодистого метила из метилформиата (см. фиг.) [7].

0,3 *г* охлажденного до —70° метилового спирта-C^{14} растворяли в 10 *мл* иодистоводородной кислоты удельного веса 1,7 и раствор вливали в колбочку *a*. Реакционную

смесь, при постоянном пропускании слабого тока азота, постепенно, в течение 1,5 *ч*, нагревали на масляной бане до 130°. Образовавшийся иодистый метил-C^{14}, увлеченный медленным током азота (при выключенном холодильнике), конденсировали в ловушке *г*, охлаждаемой до —70°. Выход иодистого метила C^{14} от исходного спирта составлял 85—90% от теоретически возможного.

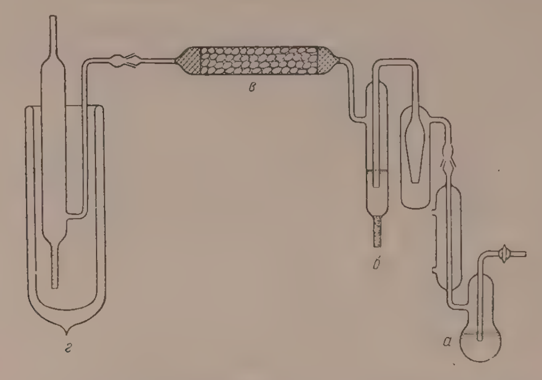


Схема микроустановки для получения иодистого метила-C^{14}: *а*—реакционная колбочка; *б* — водная суспензия красного фосфора; *в*— трубка с хлористым кальцием; *г* — ловушка для конденсации иодистого метила-C^{14}

2. **Алкилирование бромбензола иодистым метилом-C^{14}.** 13,56 *г* (0,095 *мол*) иодистого метила-C^{14} и 22,54 *г* (0,14 *мол*) бромбензола растворяли в 20 *мл* этилового эфира. Охлажденный раствор быстро вливали в колбочку, с 8 *г* натриевой проволоки и 20 *мл* диэтилового эфира, соединенную через холодильник с ловушкой, помещенной в сосуд Дьюара с охладительной смесью (—70°). Реакция начиналась после медленного, в течение 1—2 *ч*, нагревания до слабого кипения реакционной смеси и заканчивалась через 6—8 *ч*. Спокойного течения процесса достигали охлаждением реакционной колбочки водой. Из реакционной смеси после стояния в течение ночи отгоняли эфир, непрореагировавший иодистый метил-C^{14} (фракция, выкипающая до 50°) и широкую фракцию, выкипающую до 130°.

К сухому остатку в отгонной колбочке добавляли 3—5 *мл* чистого толуола и отгоняли его в приемник с широкой фракцией. Полученный суммарный отгон, содержащий толуол, кипятили в течение 3—4 *ч* с металлическим натрием и подвергали ректификации на микроколонке.

Из взятого иодистого метила-C^{14} с общей активностью 165 μ Ci получено непрореагировавшего иодистого метила-C^{14} 13,9 μ Ci и 21,35 *г* толуола-C^{14} с общей активностью 131,5 μ Ci. Выход толуола-C^{14} таким образом составил 80% от исходного и 87% от прореагировавшего иодистого метила-C^{14}. Константы полученного толуола-C^{14}: т. кип. 109—110° (753 *мм*), d_4^{20} 0,8654; n_D^{20} 1,4967.

Измерение активности полученных препаратов производилось на установке «Б» с торцевым счетчиком.

В экспериментальной работе принимал участие старший лаборант В. Д. Прочухан.

ВЫВОДЫ

Разработан синтез толуола, меченного C^{14} алкилированием бромбензола иодистым метилом-C^{14}. Выход толуола-C^{14} составляет 80% от исходного и 87% от прореагировавшего иодистого метила-C^{14}.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Calvin, Isotopic Carbon, 228, N. Y. 1949.
2. M. Tields, M. Leaffer, S. Rotchild, J. Rohan, J. Am. Chem. Soc. 74, 5498 (1952.)
3. M. Rane, A. Lowy, J. Am. Chem. Soc. 58, 2605 (1936).
4. Б. В. Тронов, ЖОХ 6, 1620 (1953).
5. J. Houben, Ber. 36, 3086 (1903).
6. B. Tollens, R. Fittig, Ann. 131, 303 (1864).
7. D. Melvill, J. Rachell, E. Keller, J. Biol. Chem. 169, 419 (1947).

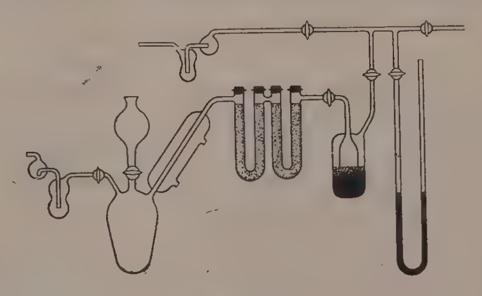
А. А. КОРОТКОВ и С. П. МИЦЕНГЕНДЛЕР

СИНТЕЗ БЕНЗОЛА, МЕЧЕННОГО C^{14}

До настоящего времени опубликовано несколько способов [1—3] получения бензола-C^{14}. Выходы бензола-C^{14}, за исключением способа Тарнера [3], сравнительно невелики — 22—25% от исходного активного углерода. Для синтеза бензола-C^{14} нами была использована известная реакция конденсации ацетилена в бензол [4—6], позволившая получить бензол-C^{14} в одну стадию. Наиболее приемлемым способом проведения этой реакции оказался способ Берля и Гофмана [5], при котором 98—99% ацетилена используется для образования ароматической смолы, содержащей до 40% бензольной фракции *. Способ заключается в пропускании ацетилена, разбавленного парами воды, с большой скоростью через трубку с фарфоровыми бусинками при 740°. Пары воды предназначены для улучшения теплоотвода, что способствует уменьшению деструкции начальных продуктов конденсации и снижению коксообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Получение ацетилена-C^{14}.** Ацетилен-C^{14} получали по схеме: $Ba\overset{*}{C}O_3 \rightarrow Ba\overset{*}{C}_2 \rightarrow H_2\overset{*}{C}_2$; карбид бария — по методу, разработанному Кейер [7], а ацетилен — разложением карбида водой в приборе, описанном Черонисом [8] и измененным нами в отдельных деталях ** (фиг. 1). По этому способу выход ацетилена составлял 72—80% от теоретически возможного из расчета на исходный углекислый барий. Меченый ацетилен (16—20 *мл*) вытесняли из системы 25-кратным количеством



Фиг. 1

ацетилена-C^{12} в один из цилиндрических газометров прибора для конденсации ацетилена в бензол (фиг. 2).

2. **Конденсация ацетилена-C^{14}.** 500 *мл* ацетилена-C^{14} с общей активностью 0,615 *mCu* пропускали со скоростью 4,5 *л/ч* из газометра *1* через две последовательно соединенные склянки с водой, помещенные в водяной термостат *4*. Постоянство температуры (78° ± 0,5°) достигалось за счет кипящего этилового спирта в полых стенках термостата. Газовая смесь, содержащая 45% водяных паров, далее поступала в нагретую до 740° кварцевую трубку *5* (диаметр 15 *мм*, длина и объем обогреваемой части — 160 *мм* и 28 *мл*, соответственно), заполненную прокаленными при 1200° бусинками из белой глины диаметром 4 *мм*. Верхняя, входная часть реакционной трубки обогревалась до 300° трубчатой электропечкой длиной 50 *мм*. Образовывавшаяся смола и пары воды конденсировались в приемнике *6* при —5° и трех последовательно соединенных ловушках при —15°.

Газовая смесь (250 *мл*), состоящая главным образом из непрореагировавшего ацетилена, поступала в газометр *2*. За один цикл прореагировало примерно 60% ацетилена. Газовую смесь, поступившую в газометр *2*, разбавляли до 500 *мл* ацетиленом-C^{12} из газометра *3* и снова пропускали через реактор. В этом случае приемником для непрореагировавшего ацетилена служил газометр *1*.

Каждый цикл длился 5—7 *мин*. За 11 циклов прореагировал практически нацело ацетилен-C^{14} при общем расходе ацетилена — 2,3 *л* (2,44 *г*). Из этого количества ацетилена получено примерно 2,5 *мл* (2,35 *г*) ароматической смолы-C^{14} (5% ацетилена расходуется на образование кокса и предельных газообразных углеводородов). За

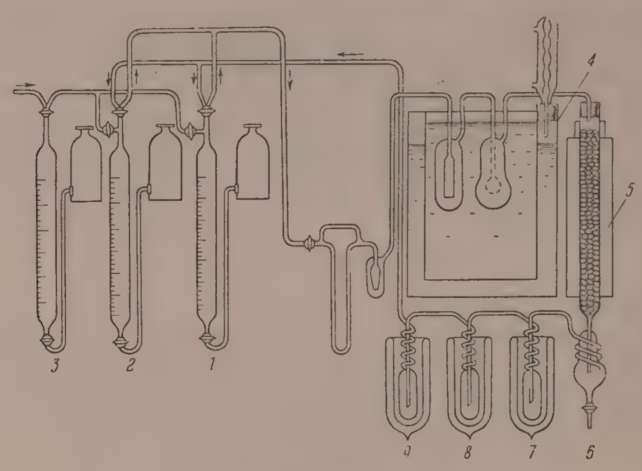
---

* Берль и Гофман проводили конденсацию ацетилена на укрупненной установке с пропускной способностью 60 *л/ч* ацетилена. Бензол и толуол из полученной фракции авторы не выделяли.

** U-образная ловушка, заполненная проволокой для конденсации ацетилена, заменена на более компактную колоколообразную, одетую в алюминиевый кожух. Выход ацетилена определяли по изменению давления в системе.

время опыта, длившегося 65—70 *мин*, кокса образовалось очень небольшое количество: он только покрывал тонким слоем бусинки и стенки кварцевой трубки.

Процесс конденсации ацетилена первоначально был опробован на ацетилене C^{12}. Выход смолы в этом случае также составлял 95—96%. Для определения выхода и чистоты бензола из полученной смолы отгоняли фракцию, выкипающую до 150°, и



Фиг. 2

подвергали ее очистке от непредельных соединений, а затем ректификации на микроколонке. Из 13,3 *г* фракции (48%) получено 9,82 *г* бензола, что составляет 33.6% от веса взятого ацетилена. Кроме бензола, выделено толуола 3,2% от ацетилена *. Константы полученного бензола: т. кип. 80° (757 *мм*); d_4^{20} 0,8771; n_D^{20} 1,5013.

3. Выделение бензола-C^{14} и толуола-C^{14} из полученной смолы. После опыта реактор и ловушку промывали диэтиловым эфиром и полученный раствор разгоняли из колбочки с небольшим елочным дефлегматором (высота 100 *мм*). Первоначально отгоняли эфир, затем фракцию, выкипающую до 150°, использовав в качестве приемника маленькую делительную воронку. Для более полного выделения бензола-C^{14} из смолы к остатку в отгонной колбочке добавляли 2 *мл* чистого, свободного от непредельных соединений, бензола и затем отгоняли его также в ту же делительную воронку. Операцию промывки остатка смолы бензолом повторяли 3 раза. Полученный отгон непосредственно в делительной воронке обрабатывали 4—5 раз 75%-ной серной кислотой небольшими порциями, затем промывали водой и высушивали плавленым хлористым кальцием (после удаления непредельных соединений углеводородный слой уменьшился на 5%). Высушенный раствор разгоняли из колбочки с елочным дефлегматором (высота 100 *мм*) над металлическим натрием. К небольшому остатку в колбочке добавляли 2 *мл* чистого бензола и отгоняли его в приемник для бензола-C^{14}. Операцию повторяли 3—4 раза до отсутствия-C^{14} в отгоняемом бензоле **.

Из исходного ацетилена-C^{14} с общей активностью 0,615 *m*Cu получено 18.2 *г* бензола-C^{14} с общей активностью 0,183 *m*Cu, т. е. выход бензола-C^{14} составлял 29,6% от ацетилена-C^{14} по активному углероду. После отгонки бензола к остатку добавляли 1 *мл* чистого, свободного от непредельных соединений, толуола и отгоняли его. Операцию повторяли до отсутствия -C^{14} в отгоняемом толуоле. Получено 2.26 *г* толуола с общей активностью 0,0078 *m* Cu, что соответствует 1,26% толуола-C^{14} от ацетилена по активному углероду.

В экспериментальной части работы принимал участие лаборант А. П. Кудрявцев.

ВЫВОДЫ

Разработан синтез бензола, меченного C^{14} конденсацией ацетилена-C^{14}, разбавленного парами воды, при 740° и времени контакта 3,5 *сек*. Выход бензола-C^{14} по активному углероду составляет 30%.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1956

* По методу Зелинского [4] выход бензола и толуола составляет 23—25% и 4%, соответственно.

** Измерение активности полученных препаратов производилось на установке «Б» с торцевым счетчиком.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Speer, M. Humphries, A. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 74, 2443 (1952).
2. M. Fields, M. Leaffer, S. Rotchild, J. Rohan., J. Am. Chem. Soc. 74, 5498 (1952)
3. H. Turner, R. Warne, J. Chem. Soc. 1953, 781.
4. Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 55, 140 (1923).
5. E. Berl, K. Hofmann, Z. ang. chem. 44, 259 (1931).
6. R. Schwarz, C. Ber. 75, 2012 (1942).
7. Н. П. Кейер, Б. В. Клименюк и Г. В. Исагулянц, ДАН 85, № 5, 1029 (1952).
8. N. Cheronis, Micro a. semimicro methods, N. Y., L. 1954.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. С. ФЕДОТОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 14*. О ДЕЙСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ НА ДИФЕНИЛБОРХЛОРИД

Реакция между эфирами борорганических кислот и пятихлористым фосфором позволяет простым путем получить борорганические хлориды (I) [3, 4] и дихлориды (II) [5], а также новый тип борных соединений — хлорэфиры $RBCl \cdot OR$ (III) [4, 6].

$$R_2BOR' + PCl_5 = \underset{(I)}{R_2BCl} + POCl_3 + R'Cl.$$

$$RB(OR')_2 + 2PCl_5 = \underset{(II)}{RBCl_2} + 2POCl_3 + 2R'Cl.$$

$$RB(OR')_2 + PCl_5 = \underset{(III)}{RB\begin{matrix} Cl \\ OR' \end{matrix}} + POCl_3 + R'Cl.$$

Таким образом, борорганические хлориды оказываются весьма доступными веществами, что создает предпосылки для изучения их химических свойств и применения для синтеза в области органических соединений бора.

В данном сообщении приводятся результаты исследования превращений дифенилборхлорида, получаемого действием пятихлористого фосфора на эфир дифенилборной кислоты, под влиянием органических оснований.

При действии двух эквивалентов диэтиламина на дифенилборхлорид в эфирном растворе происходит оживленная реакция, сопровождающаяся вскипанием эфира. В результате получается дифенилбордиэтиламин (IV) и солянокислая соль диэтиламина

$$(C_6H_5)_2BCl + 2(C_2H_5)_2NH = \underset{(IV)}{(C_6H_5)_2B - N(C_2H_5)_2} + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl.$$

Аналогично реагирует с дифенилборхлоридом пиперидин, образуя дифенилборпиперидин (V).

$$(C_6H_5)_2BCl + 2C_5H_{11}N = \underset{(V)}{(C_6H_5)_2B - NC_5H_{10}} + C_5H_{11}N \cdot HCl.$$

При действии аммиака на эфирный раствор дифенилборхлорида при комнатной температуре происходит не замещение атома хлора на аминный остаток, как это имеет место со вторичными аминами, а присоединение аммиака к хлориду с образованием комплексного соединения — дифенилхлорамминбора (VI)

$$(C_6H_5)_2BCl + NH_3 = \underset{(VI)}{(C_6H_5)_2B\begin{matrix} Cl \\ \nwarrow NH_3 \end{matrix}}$$

Дифенилборхлорид способен также образовывать прочное комплексное соединение с пиридином — дифенилхлорпиридинбор. Устойчивые комплексные соединения

---

* Сообщение 11, см. [1]; сообщение 13 [2].

с пиридином образуют также фенил-*p*-хлорфенилборхлорид и ди-α-нафтилборхлорид (VII)

$$\begin{matrix} Ar' \\ \quad \diagdown \\ \quad BCl + C_5H_5N = \\ \quad \diagup \\ Ar \end{matrix} \quad \begin{matrix} Ar' \quad Cl \\ \diagdown \;\; \diagup \\ B \\ \diagup \;\; \nwarrow \\ Ar \quad NC_5H_5 \\ (VII) \end{matrix} ,$$

где $Ar = C_6H_5$-; α-$C_{10}H_7$-; $Ar' = p$-ClC_6H_4-.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Дифенилбордиэтиламин.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, трубкой для ввода азота и капельной воронкой, помещали 6,4 *г* (0,032 *мол*) дифенилборхлорида [3] и 25 *мл* абсолютного эфира. К раствору хлорида при перемешивании медленно прибавляли 4,7 *г* (0,064 *мол*) диэтиламина, разбавленного 10 *мл* абсолютного эфира. При этом наблюдалось вскипание эфира и выпадение бесцветного мелкокристаллического осадка. Бесцветные кристаллы отфильтровывались, промывались 20 *мл* абсолютного эфира. Получено 3,53 *г* солянокислой соли диэтиламина с т. пл. 225—226° (не дает депрессии в смешанной пробе с хлоргидратом диэтиламина). От маточного раствора был отогнан эфир и остаток перегнан в вакууме в токе азота. Получено 5,47 *г* дифенилбордиэтиламина (71,5 от теорет.) с т. кип. 159—162° (11 *мм*); d_4^{20} 0,9953.

Найдено %: C 80,95; H 8,46; B 4,60
$C_{16}H_{20}BN$. Вычислено %: C 81,07; H 8,44; B 4,56

Дифенилбордиэтиламин представляет собой бесцветное вещество, кристаллизующееся при охлаждении; т. пл. 36—37°. На воздухе очень легко окисляется; хорошо растворим в ацетоне, спирте, эфире.

2. **Дифенилборпиперидин.** К 5,3 *г* (0,026 *мол*) дифенилборхлорида растворенного в 20 *мл* эфира, при перемешивании медленно прибавляли эфирный раствор 5 *г* (0,059 *мол*) пиперидина. Выделившийся осадок солянокислой соли пиперидина (3,34 *г*, т. пл. 246°) отфильтровывали. Вещество не дает депрессии температуры плавления с образцом хлоргидрата пиперидина. От фильтрата отгонялся растворитель и остаток перегонялся в вакууме в токе азота. Получено 3,5 *г* дифенилборпиперидина (53% от теорет.) с т. кип. 200—203° (14 *мм*)

Найдено %: C 82,09; H 7,96; B 4,35
$C_{17}H_{20}BN$. Вычислено %: C 81,98; H 8,03; B 4,34

Дифенилборпиперидин перегоняется в виде бесцветного густого масла, которое при стоянии кристаллизуется; т. пл. 65—66°. На воздухе вещество окисляется.

3. **Дифенилхлорамминбор.** Через эфирный раствор дифенилборхлорида (1 *г* в 20 *мл* эфира) пропускали ток сухого аммиака. Выделившийся бесцветный кристаллический осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Получено 1,14 *г* (99% от теор.) аммиаката дифенилборхлорида; размягчается при 175—180° и при дальнейшем нагревании до 250° полностью не расплавляется (в запаянном капилляре)

Найдено %: B 4,79; Cl 15,93; Ar 71,08
$C_{12}H_{13}BNCl$. Вычислено %: B 4,98; Cl 16,29; Ar 70,86

Вещество хорошо растворимо в спирте, плохо в эфире, ацетоне, бензоле, хлороформе.

4. **Дифенилхлорпиридинбор.** К 2,22 *г* дифенилборхлорида, растворенного в 20 *мл* эфира, прибавляли 0,88 *г* пиридина, разбавленного 10 *мл* эфира. Образовавшийся кристаллический бесцветный осадок отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 2,34 *г* пиридината дифенилборхлорида (75,7% от теорет.); т. пл. 135—138°

Найдено %: B 3,86; Cl 12,83
$C_{17}H_{15}BNCl$. Вычислено %: B 3,87; Cl 12,69

Пиридинат плохо растворим в эфире, ацетоне, бензоле и легко гидролизуется влагой воздуха.

5. **Фенил-*p*-хлорфенилхлорпиридинбор.** 1,55 *г* фенил-*p*-хлорфенилхлорида, полученного действием PCl_5 на изобутиловый эфир фенил *p* хлорфенилборной кислоты, растворяли в 20 *мл* эфира и к раствору прибавляли 1,25 *г* пиридина, разбавленного 10 *мл* эфира. Происходило вскипание растворителя и выпадение бесцветного кристаллического осадка пиридината фенил-*p*-хлорфенилборхлорида. Вещество отфильтровыва-

лось и промывалось эфиром. Получено 1,54 *г* (74,6%) пиридината с т. пл. 130—132°

Найдено %: C 64,95; H 4,92; B 3,33; N 4,38; Cl* 11,12
$C_{17}H_{14}BNCl_2$. Вычислено %: C 65,04; H 4,81; B 3,44; N 4,46; Cl 11,31

Вещество плохо растворимо в эфире, ацетоне, бензоле и легко гидролизуется влагой воздуха.

6. **Ди-α-нафтилхлорпиридинбор**. К эфирному раствору 1,59 *г* ди-α-нафтилборхлорида [3] прибавлен эфирный раствор 1,5 *г* пиридина. Образовавшийся осадок отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 1,5 *г* пиридината ди-α-нафтилборхлорида (75,3%) с т. пл. 243—245°

Найдено %: B 2,74; Cl 9,19
$C_{25}H_{19}BNCl$. Вычислено %: B 2,74; Cl 9,35

Вещество плохо растворимо в органических растворителях, гидролизуется влагой воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Дифенилборхлорид с диэтиламином или пиперидином образует соответственно дифенилбордиэтиламин или дифенилборпиперидин.
2. Дифенилборхлорид реагирует с аммиаком при комнатной температуре с образованием комплекса дифенилхлорамминбора.
3. Диарилборхлориды образуют устойчивые комплексные соединения с пиридином.

Институт органический химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1 Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, ДАН 108, 481 (1956).
2. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН, 109, 94 (1956).
3. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 375.
4. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 508.
5. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1144.
6. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 376.

* Хлор, соединенный с бором и легко гидролизующийся.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1956 г.

№ 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 2

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 3

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 4

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

№ 5

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 6

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 7

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХРОНИКА

№ 8

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ 9

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 10

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 11

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 12

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 12

УКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР, ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПОПРАВКА

В № 9 журнала с. г. в статье П. А. Бажулина, А. И. Соколовской, Н. А. Беликовой, А. Л. Либермана и А. Ф. Платэ «Оптический метод исследования углеводородов. Сообщение 9. Спектры комбинационного рассеяния некоторых нафтенов» на стр. 1131 строки 26 и 25 снизу следует читать так:

н.Гексилциклогексан. Синтезирован взаимодействием н.гексилмагнийбромида с циклогексаноном, дегидратацией образовавшегося спирта и гидриро...

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цена 10 руб. 50 коп.

ИЗВЕЩЕНИЕ

Комиссия по высокомолекулярным соединениям при Отделении химических наук АН СССР сообщает что IX конференция по высокомолекулярным соединениям, созываемая Академией наук СССР совместно с Министерством высшего образования СССР, состоится в г. Москве с 28 января по 2 февраля 1957 г.

Конференция посвящена новым экспериментальным работам по теории синтеза высокомолекулярных соединений, реакциям в цепи и химическим свойствам полимеров, структуре и физико-механическим свойствам полимеров, процессам старения и применения полимерных материалов.

Обсуждение докладов будет проходить в соответствующих секциях. Тезисы докладов будут разосланы Оргкомитетом одновременно с программой и пригласительными билетами до 10 января 1957 г. по заявкам от учреждений и предприятий, заинтересованных в работе конференции.

Заявки на пригласительные билеты желательно составлять с персональным списком участников и направлять их своевременно в Оргкомитет (Москва, Б. Калужская, 14, корп. 2, Отделение химических наук АН СССР для Оргкомитета IX Конференции по ВМС) с указанием адреса куда посылать пригласительные билеты.

Просьба в заявках на пригласительные билеты указать нуждаемость в гостиницах.

Комиссия по высокомолекулярным соединениям
Отделения химических наук
Академии наук СССР